

الجمهورية العربية السورية

جامعة حلب – كلية العلوم

قسم الفيزياء

توضع أفلام رقيقة من مركبات الرصاص بطريقة المحلول الكيميائي (CSD) ودراسة خواصها

دراسة أعدت لنيل درجة الماجستير

في فيزياء الجسم الصلب

إعداد

ذوالفقار عبد الباسط المحمود

حلب 2011

شهادة

نشهد أن العمل الموصوف في هذه الرسالة هو نتيجة بحث علمي قام به المرشح ذوالفقار المحمود تحت إشراف الأستاذ الدكتور طارق زعروري في قسم الفيزياء من كلية العلوم بجامعة حلب ومشاركة الدكتور محمد ربيع حمزة في قسم الفيزياء من كلية العلوم بجامعة حلب وأي رجوع إلى بحث آخر في هذا الموضوع موثق في النص .

المرشح	المشرف المشارك	المشرف
ذوالفقار المحمود	د. محمد ربيع حمزة	أ.د. طارق زعروري

حلب 2011\7\28

CERTIFICATE

It is hereby certified that this work described in this thesis is the result of the author 's own investigation under the supervision of prof .T.ZAROURI in the Department of Physics , Aleppo University & DR.M.R.HAMZAH in the Department of Physics, Aleppo University and any references to other research work has been duly acknowledged in the text.

Candidate	supervisors
Z. ALMAHMOOD	Prof.T.ZAROURI & DR. M.R.HAMZAH

ALEPPO 28\7\2011

تصريح

أصرح بأن هذا البحث :

"توضع أفلام رقيقة من مركبات الرصاص بطريقة المحلول الكيميائي (C.S.D) ودراسة خواصها "

لم يسبق أن قدم لأي شهادة ، ولا هو مقدم حالياً للحصول على شهادة أخرى .

المرشح

ذوالفقار عبد الباسط المحمود

DECLARATION

It is hereby declared that this work has not already been accepted for any degree and it is not being submitted concurrently for any other degree .

Candidate

Z.A.ALMAHMOOD

لجنة المناقشة والحكم

الأستاذ الدكتور: طارق زعروري جامعة حلب مشرفاً ورئيساً

الأستاذ الدكتور: منير الحامض جامعة حلب عضواً

الأستاذ الدكتور: مصطفى أفيوني جامعة حلب عضواً

الأبحاث المنشورة المتعلقة بالبحث

- زعروري طارق ، حمزة ربيع محمد . المحمود ذوالفقار " دراسة بعض الخصائص الضوئية لأفلام رقيقة من مركبات الرصاص متوضعة بطريقة المحلول الكيميائي (C.S.D)".

مجلة بحوث جامعة حلب، سلسلة العلوم الأساسية، العدد 76 لعام 1432هـ

الموافق 2011م

كلمة شكر

بسم الله الرحمن الرحيم

(وما أوتيتم من العلم إلاّ قليلا)

سنين جميلة أمضيناها ننهل من رياض أساس العلوم

علم الفيزياء

أتوجه إلى أساتذتنا بكل الشكر والامتنان والعرفان الذين كانوا خير عون لنا وأفادونا من ذخر علومهم فجزاهم الله عنا كل الخير.

وأخص بالشكر أساتذة قسم الفيزياء

ومن تفضل بالإشراف على هذه الرسالة لهم جزيل الشكر والاحترام:

الأستاذ الدكتور :طارق زعروي

الدكتور :محمد ربيع حمزة ،رحمه الله

الذين قدما لي كل ما بوسعهما من رعاية وتوجيه ساهم في إنجاز هذا البحث .

إلى من جسد الأبوة بأجمل صورها وأبلغ معانيها ....

إلى من استوعب كل أموري ......

إلى النبع الآخر من المحبة والعطاء ....

أبي الغالي أدامك الله

إلى من سهر على راحتي ....

إلى من كان دعائها نوراً يهديني......

إلى نبع المحبة والعطاء والحنان ....

أمي الغالية أدامك الله

إلى جدتي رحمها الله

إلى من عشت معهم بكل الظروف .....

إلى من تقاسمنا كل الهموم ......

أخوتي الأعزاء

أحمد ... عفاف

إلى البسمة والحنان ....

إلى الغالية والرقيقة ....

تقوى الغالية

إلى الطيبة والروعة ....

عروبة الرعاد

وأتقدم بخالص الامتنان للأستاذ الدكتور :منير الحامض ،على طيب المعاملة والتعليم والتوجيه القيم جدا

كما أتوجه بالشكر إلى القيادتين السياسية والعلمية في سورية لإتاحتهما الفرصة لمتابعة تحصيلي العلمي ،كما أشكر عمادة كلية العلوم ورئاسة قسم الفيزياء برئاسة الأستاذ الدكتور :مصطفى أفيوني.على ما قدموه من مساعدات وإمكانيات كان لها الأثر الواضح في إنجاح الرسالة.

وأتوجه بخالص الشكر والامتنان للدكتور :جمال عبد الناصر قاسم الشر على تشجيعي ومساعدتي.

وأتوجه بالشكر إلى أسرة مخبر الفيزياء في كلية الهندسة المعلوماتية متمثلة بالدكتور تيسير الزامل والآنسة رجاء عبد الفتاح والزميلة ريما سيريس.

وبكل المحبة والتقدير أنحني أمام أساتذتي الدكاترة الأفاضل الذين علمونا بكل إخلاص ووفاءً لهذه الأمانة العظيمة الذي منحها الله لهم وبكل أمانة قدموها لنا. وأخص بالشكر كل من السادة :

- السيد الدكتور صالح حمامي - قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة حلب .
- السيد الدكتور محمد برغل - قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة حلب
- السيد الدكتور أحمد عيسى - قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة حلب
- السيد الدكتور جلال سودة - قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة حلب
- السيد الدكتور فواز كيالي - قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة حلب
- السيد الدكتور عمر حلي - قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة حلب
- السيد الدكتور قيصر فياز مينسكا- قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة حلب
- السيد الدكتور بشر سخيطة - قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة حلب
- السيدة الدكتورة ليلى قصاص - قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة حلب
- السيدة الدكتورة فاطمة سروجي - قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة حلب
- السيدة الدكتورة هدى قناعة - قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة حلب

وجميع دكاترة قسم الفيزياء .

كما أتوجه بالشكر لكل من :

- السيد الدكتور:إبراهيم الغريبي – قسم الفيزياء – كلية العلوم - جامعة دمشق.
- السيد الدكتور نوفل إبراهيم - مركز البحوث – دمشق .
- السيد الدكتور ناصر سعد الدين - قسم الفيزياء - كلية العلوم – جامعة البعث .
- السيد الدكتور عبد الله وتي (قسم الكيمياء)
- السيد الدكتور سامر بصمه جي (قسم الكيمياء).
- الأستاذ صفوح رجب باشا .
- الأستاذ محمد وليد رسلان .

وأشكر أيضا جميع رفاقي و رفيقاتي طلاب الماجستير والدكتوراه:

- غياث معراتي – كلية العلوم – قسم الفيزياء – جامعة حلب .
- بيان دويدري – كلية العلوم – قسم الفيزياء – جامعة حلب .
- نورة مزنوق – كلية العلوم – قسم الفيزياء – جامعة حلب .
- بتول صباغ – كلية العلوم – قسم الفيزياء – جامعة حلب .
- نسرين حجازي – كلية العلوم – قسم الفيزياء – جامعة حلب .
- آلا حسين – كلية العلوم – قسم الفيزياء – جامعة تشرين .
- أديب الحسن – كلية العلوم – قسم الفيزياء – جامعة حلب .
- هبة جدعان – كلية العلوم – قسم الفيزياء – جامعة حلب .
- أنس مزنوق – كلية العلوم – قسم الفيزياء – جامعة حلب .
- خلدون الحمود – كلية العلوم – قسم الفيزياء – جامعة البعث.
- يوسف العبدو - كلية الهندسة المدنية –جامعة حلب .
- محمد زكريا - كلية الهندسة المدنية –جامعة حلب.
- وجميع طلاب وطالبات الدراسات العليا قسم االفيزياء .
- طلاب وطالبات الدراسات العليا قسم الكيمياء جامعة حلب .
- طلاب وطالبات الدراسات العليا قسم الفيزياء جامعة البعث .
- طلاب وطالبات الدراسات العليا قسم الفيزياء جامعة دمشق .

الدراسة المرجعية

قمنا بدراسة مرجعية لبعض الأفلام المتوضعة من مركبات الرصاص بشكل عام بما فيها كبريتيد وسيلينيد و تيلوريد الرصاص :

- **في عام 1980 قام GPKOTHIYAL وزملاؤه [1]** ببحث بعنوان " تأثير البنية الصرفة على حساسية الأفلام المتوضعة، بالنسبة لاستخدام الأكاسيد المعقدة أو عدم استخدامها "وقد وجدوا بأن الأفلام الناتجة تكون من النوع P عند استخدام مؤكسد وتكون من النوع n عند عدم استخدام عامل مؤكسد كما يظهر انحراف الأشعة السينية أن PbS متعدد التبلور ومن تحليل المجهر الالكتروني وجد في الأفلام بأن Pb و S وزعت بشكل منتظم ووزعت بشكل كثيف على كامل الفيلم .
- **في عام 2003 قام E. Pentiaa وزملاؤه [2]** ببحث بعنوان " تأثير البزموث على الخواص الفيزيائية ونمو أفلام من كبريتيد الرصاص PbS كيميائياً حيث رسبت أفلام رقيقة من كبريتيد الرصاص PbS على شرائح زجاجية حيث تمت إشابة المحلول ، وقد وجد بأن شوارد البزموث الثلاثية تعطي آلية توضع جديدة ذات طبيعة كهركيميائية ، من جهة أخرى تقدم Bi^{+3} نويات في المحلول من ((Bi(OH)) الذي يعجل الترسيب المتجانس ويقلل من سماكة الفيلم وتتزايد حجوم حبيبات PbS مع زيادة مكونات البزموث في المحلول الكيميائي، وقد وجد تحسن كبير في الناقلية الضوئية لأفلام PbS المتوضعة في محلول مشاب بالبزموث .
- **في عام 2004 قام S. ViSWANATHAN وزملاؤه [3]** ببحث بعنوان "سلوك الحساس الثنائي من فيلم PbS الرقيق بوساطة توديع الحمام الكيميائي، وقد وجدوا بالتحليل بمجهر المسح الالكتروني (SEM) وجود تبلور جيد للأفلام أما بالنسبة للخواص الكهربائية فتظهر حساسية جيدة وكذلك بالنسبة لمنحني جهد – تيار وذلك بالمقارنة مع نتائج مرجعية سابقة.
- **في عام 2005 قام S. Seghaier وزملاؤه [4]** ببحث بعنوان " الخواص البنيوية والضوئية لأفلام كبريتيد الرصاص المتوضعة بطريقة المحلول الكيميائي (C.S.D) وقد وجدوا بأن الأفلام ذات التصاقية جيدة بالركيزة و تتبلور ببنية مكعبة متمركزة وبتوجه مفضل (200) تظهر التجربة أن شروط التوضع والمعالجة الحرارية يؤثران بالبنية،

انتظام الفيلم والخواص الضوئية. وقد ذكر الباحثين بأن هذه الدراسة تعطي تنمية جيدة للأفلام.

- **في عام 2005 قام الدكتور عبد العاطي الشافعي محمد وزملاؤه [52]** ببحث بعنوان "الخواص الضوئية والكهربية لأغشية رقيقة من كبريتيد الرصاص "حيث حضروا أفلام رقيقة من كبريتيد الرصاص بطريقة الرش الحراري على شرائح زجاجية عند درجات حرارة تتراوح بين(^oC 175−400) وعند زمن ترسيب ثابت 30 دقيقة و أوضحت النتائج أن جميع الأغشية الرقيقة المحضرة بطريقة الرش الحراري بلورية التركيب لمركب كبريتيد الرصاص المكعب التبلور وذات تبلور جيد تحت معظم شروط التحضير. كما أوضحت دراسة الخواص الضوئية وجود نهايات عظمى في منحنيات النفاذية و أوضح الباحثون بأن هذه النهايات تتوقف على شروط التوضع ومن سلوك المنحنيات وجد أنها تتمتع بنفاذية صغيرة جداً تصل إلى حوالي 10 % في حالة الضوء المرئي وحوالي 50 % في المنطقة NIR و بالتالي فهي تستخدم في الخلايا الشمسية .
- **في عام 2006 قام Ghamsari M. Sasani وزملاؤه [5]** ببحث بعنوان "تأثير الهيدرازين هيدرات على خواص الناقلية الضوئية لأفلام رقيقة من PbS "حيث رسبت أفلام من كبريتيد الرصاص ذات بلورات نانوية متعددة التبلور ذات جودة عالية بطريقة المحلول الكيميائي (C.S.D). يشكل الهيدرازين هيدرات عامل اختزال لأيونات الرصاص المستخدمة لتحضير الفيلم. بعد الترسيب لدن الفيلم وقد نوقش تأثير الهيدرازين هيدرات على المقاومة النوعية والحساسية الضوئية، وقد وجد بأن وجود الهيدرات تزيد من المقاومة إلى أن تصل إلى الميغا أوم، وأظهرت الدراسة بأن الأفلام الناتجة يمكن استخدامها ككواشف للأشعة تحت الحمراء ضمن مجال الأطوال الموجية (1−3µm).
- **في عام 2006 قام A. Osherov1 وزملاؤه [6]** ببحث بعنوان "التنمية الفوقية والتحكم و التوجيه في المحلول لترسيب أفلام من PbS و PbSe أحادية التبلور "وقد وجدوا بأن درجة حرارة و زمن الترسيب يلعبان الدور الرئيسي في عملية التوضع و في الحصول على أفلام أحادية التبلور من (PbSe).

ووجدوا بأن زيادة درجة الترسيب إلى $40\ ^oC$ أو أكثر سوف يسرع الوصول إلى آلية أيون بأيون التي تسهل الحصول على أفلام من سيلينيد الرصاص أحادية التبلور، يزداد حجم المجال بزيادة سماكة الفيلم وحصلوا على أفلام ذات بلورات وحيدة وعيوب أقل.

ذكر الباحثون بأن الترسيب يحدث كنمو بلوري وحيد وبسطح ناعم ذرياً في المرحلة النهائية. بالإضافة إلى أنهم وجدوا بأن التوضع الكيميائي لأفلام PbS تلي التوجه التحتي ل PbSe ، وذكروا بأن هذه الدراسة تفتح الطريق أمام صناعة طبقات ذات بنية بلورية ممتازة باستخدام طريقة التوضع الكيميائية .

- **<u>في عام 2007 قامت Natalia S. Kozhevnikova وزملاؤها [7]</u>** ببحث بعنوان "الدراسة البنيوية للتوضع الأولي لأفلام CdS باستخدام طريقة المحلول الكيميائي (CSD)"حيث وجدوا بأن كبريتيد الكادميوم متعدد التبلور، واستطاعوا الحصول على بلورات نانو مترية . مع العلم أن كبريتيد الكادميوم هو من أنصاف النواقل التي تحقق شروط الترسيب بوساطة طريقة المحلول الكيميائي (C.S.D).
- **<u>في عام 2007 قام V.STANCU وزملاؤه [8]</u>** ببحث بعنوان " دراسة مقارنة تبلور ميكروي وتبلور نانوي لكبريتيد الرصاص استناداً إلى بنية متغيرة من ($PbS/SiO_2/Si$) وقد وجدوا بأن الطبقات ذات البنية المتغيرة تعتمد بشكل أساسي على البنية النانوية ل PbS الذي عنده بعض الخصوصية التي تفتح الإمكانية للتطبيقات الجديدة .
- **<u>في عام 2007 قام Yu Jun Yang وزميله [9]</u>** ببحث بعنوان " توضع أفلام PbS الرقيقة بانتظام عالي والتصاقية كبيرة "وقد رسبوا أفلام من كبريتيد الرصاص ذات البنية النانوية وذلك عند درجة حرارة الغرفة وذلك في محلول قلوي يحوي على ملح الرصاص و كبريتيد الصوديوم عند درجة حرارة الغرفة وتحت الضغط الجوي النظامي. ووجدوا من صور مجهر المسح الألكتروني (SEM) بأن الفيلم متجانس وناعم على ركيزة من الزجاج .وكان حجم الحبيبات(61nm).
- **<u>في عام 2007 قام Alex P. Gaiduk وزملاؤه [10]</u>** ببحث بعنوان "توضع الحمام الكيميائي لأفلام ذات بلورات نانوية من PbS : تأثير الركيزة ".حيث قاموا بتوضع بلورات نانوية على رقائق ذات التوجه المفضل (100) من Si , Ge وقد وجدوا بأن الطبقات المتوضعة على كل الركائز تتألف من بلورات نانوية ذات بنية مكعبة من جهة أخرى أظهرت صور مجهر القوة الذرية (AFM) بأن انتظام الطبقات وسماكتها يعتمدان بقوة على الطبيعة الكيميائية للركيزة حيث وجد أن طبقات Ge ، GaAs تكون أسمك من الطبقات التي رسبت على Si و لكن لها حجوم صغيرة نسبياً.
- **<u>في عام 2008 قام N.CHOUDHURY وزملاؤه:[11]</u>** في أكاديمية الهند للعلوم ببحث بعنوان"خواص كبريتيد الرصاص البنيوية وقد وجدوا تغيير في البارامترات

البنيوية مثل ثابت الشبكة وحجم التبلور والإجهاد نتيجة التغيير في مولارية المحلول وقد تم ذلك من أجل مولات مختلفة لأسيتات الرصاص M (0.25– 0.50 – 0.75) وقد وجدوا أن ثابت الشبكة وحجم البلورة، الإجهاد تصبح أعظمية من أجل عدد المولات في المحلول تساوي(0.75 M) .

- **في عام 2008 قام S. Jana وزملاؤه [12]** ببحث بعنوان " الخواص الضوئية و العازلية لأفلام PbS المحضرة بطريقة المحلول الكيميائي (C.S.D) وذلك باستخدام المعقد PVA " حيث رسبت أفلام من كبريتيد الرصاص على ركائز زجاجية بطريقة المحلول الكيميائي (C.S.D) عند درجة الترسيب (30^oC) واقل من ذلك، حيث أكدت دراسات الأشعة السينية (XRD) بأن الأفلام الناتجة ذات بنية مكعبة وتحوي بلورات نانوية ،وتظهر الدراسات المجهرية التي أجريت على العينات بأن حجم الحبيبات يتراوح بين (10 – 60nm) ولها فجوة طاقة مباشرة (2.40 – 2.81eV)، حيث وجدوا بأن فجوة الطاقة تتناقص مع زيادة درجة حرارة الترسيب .
- **في عام 2008 قام N Choudhury et al. وزميله [13]** ببحث بعنوان " الخصائص البنيوية لأفلام رقيقة من PbS المحضرة بطريقة المحلول الكيميائي (C.B.D) وقد رسبت الأفلام باستخدام محلول (PVA) غير الباحثان في مولارية المحلول ووجدوا تغير حجوم البلورات النانوية مع تغيير المولارية (0.25–1.00M)، وأن فجوة الطاقة تتزايد مع نقصان حجم البلورات.
- **في عام 2009 قام Diwaker Kumara وزملاؤه [14]** ببحث بعنوان "خصائص بلورات كبريتيد الرصاص النانومترية المحضرة بطريقة المحلول الكيميائي "وقد ذكر الباحثون في الملخص بأنه تم ترسيب الأفلام النانوية بنجاح بوساطة طريقة المحلول الكيميائي وأن الأفلام رسبت بآلية الأيون بأيون ، وتم حساب حجم الحبيبات الوسطية بوساطة جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) ويساوي الحجم الوسطي 40nm، وفجوة الطاقة تساوي 2 eV ووجدوا بوساطة صور المجهر الالكتروني بأن لها بنية نانوية كروية .
- **في عام 2010 قام V.POPESCU وزملاؤه [15]** ببحث بعنوان " دراسة بعض الخواص الكهربائية والكهروضوئية لأفلام متوضعة بطريقة المحلول الكيميائي " وذلك بالنسبة لحمامين إحداهما يستخدم الأمواج فوق الصوتية والآخر دون إستخدام هذه الأمواج ، وقد وجدوا بأن الحساسية الضوئية لأغلب العينات الناتجة من الحمامات فوق

الصوتية تتناقص مقارنة بتلك التي حصل عليها بدون أمواج فوق صوتية ووجدوا أيضاً بأن زيادة زمن الترسيب إلى 45 دقيقة ينقص المقاومة الكهربائية لكلا النوعين من الأفلام في الحمام الساكن وفوق الصوتي بسبب زيادة سماكة الفيلم ، أيضا وجدوا زيادة المقاومة والحساسية الضوئية بعد المعالجة ، وكانت أفضل النتائج التي حصلوا عليها من أجل توضع طبقتين لمدة 45 دقيقة من الحمامات الساكنة.

- **لمحة عن الأفلام الرقيقة:**

تعد دراسة خصائص الأفلام الرقيقة من الموضوعات الهامة في فيزياء الحالة الصلبة، ففي بداية القرن التاسع عشر تقدمت دراسة الجانب العملي للأفلام الرقيقة، حيث تم تحديد العديد من الخواص الفيزيائية و الكيميائية و الالكترونية و الميكانيكية للأفلام لتحديد استخدامها في التطبيقات العملية، إذ أن للأفلام الرقيقة تطبيقات عملية كثيرة منها الالكترونية حيث تم استخدامها في أجهزة الذاكرة المغناطيسية (Magnetic memory devices) وفي الدارات المتكاملة (Integrated circuits) كذلك في دارات الفتح و الإغلاق وفي صناعة المقومات (Rectifiers) والترانزستورات (Transistors) والمضخمات (Amplifiers) و الخلايا الشمسية (solar cells)، كما أن لها العديد من التطبيقات البصرية حيث تم استخدام الأفلام الرقيقة في عمليات التداخل (Interference) التي يُستفاد منها في عملية التصوير الثلاثي الأبعاد الهيليوغرافي كما تم استخدامها في صناعة المرشحات البصرية (Optical filters) التي بدورها تتضمن تصميم المرايا ومانعات الانعكاس(Anti reflectance). هكذا تزداد أهمية الأفلام الرقيقة يوماً بعد يوم في حياتنا العملية ومن هنا ظهرت تقانات عدة في ترسيبها مثل الترسيب بشعاع الحزمة الأيونية والترسيب بالليزر وإلى أخره، إلا أن هذه التقانات تتطلب شروطاً خاصة من تخلية و ضغط وشروط تشكيل مضبوطة بدقة إضافة إلى التكلفة المرتفعة، لذلك استُعملت مؤخراً تقانة المحلول الكيميائي(CSD) لترسيب أفلام الأكاسيد المعدنية على نحو واسع لأنها رخيصة الثمن و بسيطة التطبيق مقارنةً مع طرائق الترسيب الأخرى مع إمكانية تحقيق أفلام على سطوح كبيرة و لطبقات متعددة و سماكات متغيرة.

الهدف من البحث:

تحضير أفلام رقيقة من كبريتيد الرصاص ودراسة تأثير تغيير أزمنة , ودرجة حرارة التوضع، بالإضافة إلى تغيير PH المحلول على خواصها بطريقة المحلول الكيميائي (C.S.D)، حيث:

تمت الدراسة على عدة مراحل:

1. درسنا في البداية الخصائص الضوئية لأفلام كبريتيد الرصاص وذلك قبل التلدين وبعد التلدين

وذلك من أجل عدة أزمنة توضع (10,20,30,40,50,60) دقيقة.

2. درسنا الخصائص البنيوية (انعراج الأشعة السينية) للأفلام السابقة واكتفينا حتى زمن الترسيب 40 دقيقة.
3. ومن ثم درسنا بواسطة مجهر القوى الذرية (AFM) الخصائص البنيوية وذلك لتحديد شكل التبلور وحجم الحبيبات وانتظام الأفلام الناتجة وذلك من اجل أزمنة توضع من 10 حتى 40 دقيقة . مستندين إلى آخر الأبحاث التي تتم في العالم حالياً حول هذا النوع من الدراسات وذلك باستخدام طريقة المحلول الكيميائي (CSD) الرخيصة نسبياً والسهلة

والبسيطة التي تمكننا من تحضير أفلام رقيقة ذات جودة عالية قابلة للمقارنة مع تلك المحضرة وفق أحدث الأجهزة المتطورة الباهظة الثمن.

يضم البحث أربعة فصول:

الفصل الأول: يتضمن الجانب النظري لموضوع الدراسة حيث تم عرض بعض المفاهيم الأساسية في البنية البلورية مع الإشارة لأنواع الشبكات البلورية (شبكات برافيه) وكذلك دراسة الروابط المختلفة في البلورات مع عرض لقانون براغ و تقنيات انعراج الأشعة السينية في البلورات ودراسة العيوب البلورية التي لها تأثير على الخصائص الالكترونية والميكانيكية والبصرية للمواد .

الفصل الثاني: تم فيه ذكر طرائق تحضير الأفلام الرقيقة مع ذكر لطرائق تنظيف الركائز الزجاجية وتحديد الطريقة المناسبة.

الفصل الثالث: تم فيه التركيز على طريقة المحلول الكيميائي (CSD) لأنها موضوع هذا البحث.

الفصل الرابع: عرض أهم الأجهزة المستخدمة في تحضير الأفلام الرقيقة وفي دراسة خصائصها البنيوية والضوئية وكيفية تحضير أفلام كبريتيد الرصاص بطريقة المحلول الكيميائي (CSD) ومن ثم عرض نتائج الدراسة البنيوية و الضوئية لهذه الأفلام ثم مناقشة جميع النتائج. أخيراً تم إدراج قائمة بجميع المراجع العلمية المستخدمة.

<u>أهمية البحث :</u>

يعتبر هذا البحث الأول في جامعة حلب من حيث التركيز على طريقة المحلول الكيميائي وضبط أفضل الشروط التي تعطي أفلام ذات مواصفات جيدة مقارنة بالطرائق الأخرى .

كما تعد مركبات الرصاص موضوع بحث هام بسبب أهميتها في التطبيقات حيث أنها تستخدم ككواشف للأشعة تحت الحمراء وبواعث للأشعة تحت الحمراء وفي الطلاءات الشمسية ، ولمركبات الرصاص (PbS,PbSe,PbTe) العديد من الخواص المشتركة :

منها أن لها نفس الروابط الكيميائية ونفس شكل التبلور ويمكن اشابتها بنفس الطريقة.

سنقوم بتعريف بسيط بالمواد المستخدمة في هذا البحث :

أولا- الرصاص:

هو عنصر كيميائي له الرمز Pb والعدد الذري 82 في الجدول الدوري، كتلته الذرية 207.2 gm، درجة الانصهار 327.46 درجة مئوية. يوجد في الكبريت: شكل Galena الخام الرئيسي وهو كبريتيد الرصاص.

ثانياً– الكبريت :

هو عنصر كيميائي له الرمز S والعدد الذري: 16 في الجدول الدوري ، كتلته الذرية 32.066 gm درجة إنصهاره: 112.8 درجة مئوية ,درجة الغليان: 444.67 درجة مئوية.

- **خواص هالوجينات الرصاص (Lead chalcogenides):**

يعتبر كلاً من PbS , PbSe, PbTe أنصاف نواقل بفجوة طاقة ضيقة. بنية بلوراتها مكعبة متمركزة الوجوه ،العدد التناسقي لها في التركيب هو ستة ، والرابطة بين Pb و Te ، Se و S هي على الغالب رابطة أيونية [1]. فجوة الطاقة الدنيا E_g بين حزمة الناقلية وحزمة التكافؤ هي مباشرة وقيمة E_g مصنفة في الجدول (1) عند درجات حرارة مختلفة. الجدول يحتوي أيضا بعض الخصائص المادية الأخرى لـــ PbS ,PbSe, PbTe .

	PbS	PbSe	PbTe
E_g at 77 K (eV)	0.307	0.176	0.217
E_g at 300 K (eV)	0.41	0.27	0.31
E_g at 373 K (eV)	0.44	0.31	0.34
$\rho (g\ cm^{-3})$ الكثافة	7.61	8.15	8.16
ثابت العزل الكهربائي الساكن	161	280	360

الجدول (1) فجوة الطاقة، والكثافة، وثابت العزل الكهربائي الساكن لــ: PbS, PbSe, PbTe.

نلاحظ من الجدول السابق مايلي:

1. تكون فجوات الطاقة أصغر عند درجات الحرارة المنخفضة ، أي أن معاملات درجة الحرارة ل E_g تكون موجبة بينما تكون سالبة من اجل جميع المواد الأخرى أو أنصاف النواقل المركبة.
2. بنية البلورة يمكن أن تكون بغير نسب التفاعل، والأماكن الشاغرة والبينية تسيطر على نوع الناقلية ، زيادة الرصاص تجعل الناقلية من النوع n والزيادة في الهالوجينات تسبب ناقلية من النوع p .
3. فجوة الطاقة لـــ PbSe تكون أصغر من فجوة الطاقة ل PbTe ، مع أن فجوة الطاقة في المركبات النصف ناقلة تقل بسبب زيادة العدد الذري لمركبات الهالوجينات.

4. ثوابت العزل الكهربائية الساكنة لمركبات الرصاص تكون اكبر بكثير من تلك التي لأنصاف نواقل أخرى ، مثال من اجل Si ، GaAS و InAS هي 11.8 ، 13.2 و 14.6 على الترتيب .

التطبيقات:

بسبب فجواتها الطاقية المناسبة فإن أفلام PbS ، PbSe كثيرة الاستخدام في كواشف الأشعة تحت الحمراء . PbS مناسب لكشف الإشعاع بين الطول الموجي 1 و 3 ميكرومتر و PbSe من اجل الأطوال الموجية 3 و 7 ميكرو متر .

كلا الكاشفين يمكن أن يعملان عند أي درجة حرارة بين(77– 300) كلفن.

الفصل الأول

الخصائص البنيوية والضوئية للأجسام الصلبة

1-1-الحالات الفيزيائية للمادة:[42] ,[41] ،[16]

إن طبيعة القوى بين تجمع أعداد كبيرة جداً من الذرات و الجزيئات هي التي تحدد الحالة الفيزيائية للمادة المتشكلة فيما إذا كانت غازية أو سائلة أو صلبة. ففي الحالة الغازية تكون الأبعاد بين الجزيئات كبيرة مقارنةً مع أبعاد الجزيئات نفسها، وبالتالي فإن القوى بينها ضعيفة وأصغر بكثير من قوى تماسك الذرات في الجزيئات. أما في الحالة الصلبة فإن قوى تماسك الذرات أو الجزيئات تكون من مرتبة قوى الرابطة الجزيئية والمسافات بين الذرات أو الجزيئات تكون في معظم الأحيان ثابتة فتعطي الجسم الصلب بنية قاسية. بينما تملك السوائل خصائص وسطى ما بين الحالتين الغازية والصلبة.

- تصنف المواد الصلبة في نوعين :

أولاً– المواد المتبلورة: تتكوّن من ترتيب منتظم من الذرات في عينة ثلاثية الأبعاد أي تُشكل بلورة شبكية.

ثانياً– المواد غير المتبلورة: تتكون من ذرات أو جزيئات مرتبطة بشدة مع بعضها البعض، ولكن لا يوجد فيما بينها ترتيب هندسي دوري ومنتظم وكمثال على المواد غير المتبلورة الخشب والزجاج.

إن طريقة تحضير هذه المواد وكيفية تكوينها هما سبب وجود المادة بحالتها المتبلورة وغير المتبلورة , فعندما تُمنح الذرات زمناً كافياً لكي ترتب نفسها وتكون طاقتها أقل ما يمكن ينتج عنها مادة بلورية و إلا فإنها تتجمع عشوائياً وتكون طاقتها أكبر من حالة الذرات المتجمعة بنظام فينتج عنها مادة صلبة غير بلورية.

2-1-قوى الترابط في الأجسام الصلبة[43] [41] :

يمكن تصنيف البلورات الصلبة حسب طبيعة وقوة الرابطة البلورية إلى خمسة أنواع هي:

1- بلورة جزيئية: تكون طاقات الارتباط فيها من مرتبة (~0.1eV/molecule) مثل بلورة الميتان.

2- بلورة ذات رابطة هيدروجينية: تكون طاقات الارتباط فيها من مرتبة (~0.5eV/molecule) مثل بلورة الجليد.

3- بلورة معدنية: تكون طاقات الارتباط فيها من مرتبة (~1-5 eV/molecule) مثل بلورة الصوديوم.

4- بلورة شاردية: تكون طاقات الارتباط فيها من مرتبة (5-10 ~eV/molecule) مثل بلورة كلوريد الصوديوم.

5- بلورة تكافؤية: تكون طاقات الارتباط فيها من مرتبة (~10 eV/molecule)
مثل بلورة الماس.

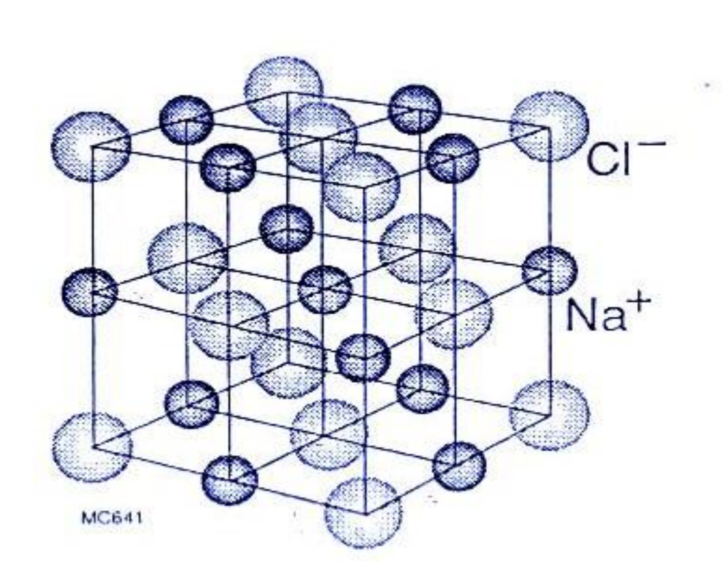
حيث أن الروابط الشاردية والتكافؤية في البلورات هي الروابط الشاردية والتكافؤية في الجزيئات. وهناك اختلافات كبيرة جداً بين الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأجسام الصلبة ذات الأنماط المختلفة للرابطة، وفيما يلي سيتم شرح مختلف هذه الأصناف:

1-2-1-البلورات الشاردية:

تتكون البلورة الشاردية من شوارد موجبة وسالبة مرتبة في شبكة منتظمة، وتتشكل الرابطة الشاردية عند اتحاد ذرات كهرجابية مع ذرات كهرسلبية حيث تمنح الذرات الكهرجابية الكترونات إلى الذرات الكهرسلبية. وهكذا تغدو الذرات المانحة للإلكترونات شوارد موجبة، والذرات الأخذة للإلكترونات تصبح شوارد سالبة. وعادة يوجد نوعان من البلورات الشاردية (الأيونية):

a) بلورة ذات بنية مكعبية مركزية الوجه(Faced Centered Cubic(fcc:

مثل بلورة كلوريد الصوديوم الشكل (1-1) حيث تحوي الخلية الأصلية أربع ذرات :



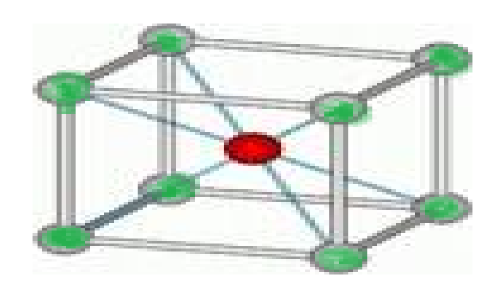
الشكل (1-1) بلورة كلوريد الصوديوم: Na^{+},Cl^{-}

b) بلورة ذات بنية مكعبة مركزية الجسم (body-centered cubic (bcc:

مثل بلورة كلوريد السيزيوم الشكل(1-2)، وتحوي الشبكة البلورية الأصلية ذرتين .

وتعتبر الرابطة الشاردية أقوى الروابط لأن طاقة ربط زوج من الأيونات هي بحدود 5 eV، ويعود ذلك إلى التأثير الكبير لقوة كولون.

إن طاقة التماسك أو الطاقة الكامنة الداخلية لبلورة شاردية تساوي مجموع : طاقة التجاذب الناتجة عن قوى التجاذب الكهربائية بين الأيونات وطاقة التنافر الناتجة عن قوى التنافر ذات المجال القصير المتولدة عن قوى التنافر النووي وقوى التنافر بين الكترونات الطبقات التامة في الأيونات المختلفة.



الشكل (1-2)بلورة كلوريد السيزيوم

تعطى الطاقة الكامنة الكهربائية التجاذبية (طاقة كولون) لبلورة شاردية بالعلاقة التالية:

$$V_{coul} = -\alpha \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r} \qquad (1-1)$$

حيث:r– المسافة بين أقرب أيونين و α– ثابت مادلنغ وهو يتعلق بالشكل الهندسي للبلورة ولا يتعلق بحجم أو شحنة الشوارد فيها وقيمته محصورة ضمن المجال ($1.6 \leq \alpha \leq 1.8$) من أجل البلورة المكعبية مركزية الوجوه، أما من أجل بلورة مكعبية مركزية الجسم فإن ($\alpha=1.7476$) في حين تعطى طاقة التنافر للبلورة الشاردية بعلاقة بورون التقريبية التالية:

$$V_{repul} = A \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^n} \qquad (2-1)$$

حيث:A , n ثابتان يتعلقان بطبيعة الشوارد و (n>1) من أجل قوى التنافر ذات المجال القصير.

وهكذا تعطى الطاقة الكامنة الكلية الفعالة E_P لكل مول واحد من الشوارد في المادة الصلبة نتيجة لتفاعلاتها مع الشوارد المجاورة بالعلاقة التالية:

$$E_P = V_{coul} + V_{repul}$$

$$E_P = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{\alpha}{r} - \frac{A}{r^n}\right) \qquad (3-1)$$

أما في حالة التوازن، حيث تكون $r=r_0$ (قوة التجاذب مساوية لقوة التنافر) فإن الطاقة الكامنة تمر بنهاية صغرى أي أن:

$$\left(\frac{dE}{dr}\right)_{r=r_0} = 0 \qquad (4-1)$$

وبالتالي نستنتج قيمة الثابت A كما يلي

$$A = \alpha \frac{{r_0}^{n-1}}{n}$$

وبناءً عليه فالطاقة الكامنة عند مسافة التوازن تأخذ أصغر قيمة لها وتعطى بالعلاقة التالية:

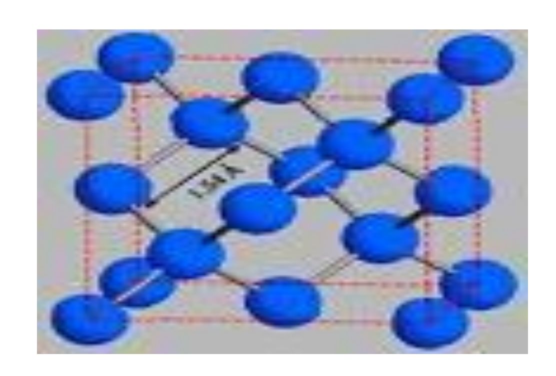
$$E_{P,r_o} = \frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_o r_o}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \qquad (5-1)$$

معادلة بورون–لاند.

تمنح قوى الروابط الشاردية معظم البلورات الشاردية طبيعة قاسية جداً، وتجعل نقاط انصهارها عالية، كما أنها ضعيفة الناقلية الكهربائية والحرارية، لأنها لا تملك سوى عدداً قليلاً من الإلكترونات الحرة، كما تكون معظم البلورات الشاردية ذات نفوذية مغناطيسية ضعيفة، حيث تتواجد الكتروناتها في طبقات تامة على شكل أزواج.

1-2-2-البلورات التكافؤية (المشتركة):

إن طاقة الربط في البلورة التكافؤية تشبه طاقة الربط في الجزيئات المشتركة، مثل جزيئي الهيدروجين H_2 حيث تشارك كل ذرة في الرابطة المشتركة بإلكترون، وعدد الإلكترونات المشاركة من كل ذرة تكون متساوية، وتمضي معظم الوقت بين الذرات المتشاركة وكأمثلة عن البلورات المشتركة بلورة الماس يوضح الشكل (1-3) البنية الهندسية لبلورة الماس رباعية الشكل الناتجة عن حقيقة كون كل ذرة كربون تشكل أربع روابط مشتركة مع أربع ذرات كربون أخرى.



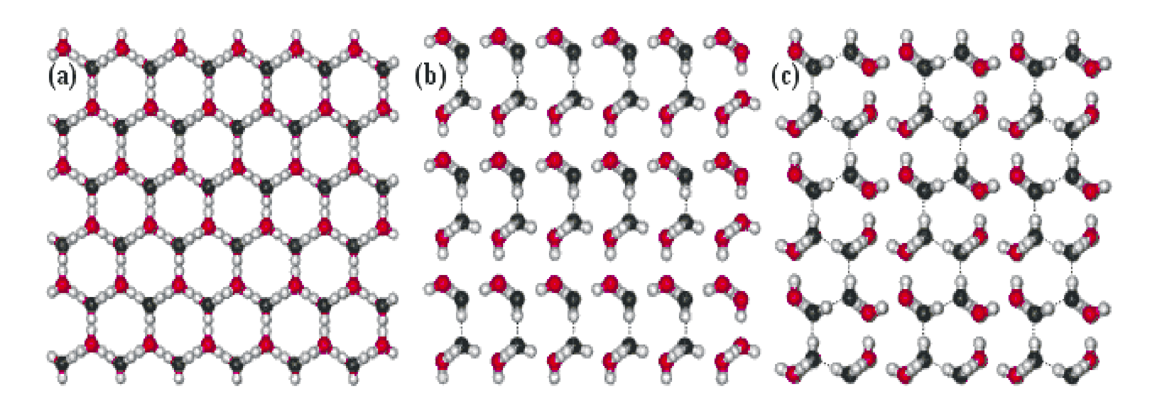
الشكل (1-3) بلورة الماس

- تملك البلورات التكافؤية طاقة ارتباط من مرتبة (6-12 eV/atom~)، ولذلك تكون الروابط المشتركة قوية، فمثلاً طاقة ربط ذرة الكربون في بلورة الماس تساوي (7.4 eV/atom)، وهذه البنية الإلكترونية القوية تفسر كون البلورات التكافؤية قاسية جداً وصلبة ومن الصعب جداً تحطيمها أو تشويهها (الماس)، كما تتميز البلورات التكافؤية بدرجات حرارة انصهار عالية جداً وغير قابلة للانحلال بمعظم السوائل. كما أن ناقليتها الكهربائية والحرارية ضعيفة بسبب قلة الكتروناتها الحرة، لذلك تكون طاقات السويات المثارة الأولى في البلورات التكافؤية عالية (من مرتبة 6 eV بلورة الماس) مقارنة مع طاقة الفوتونات

المرئية المحصورة ضمن المجال ($1.6\ eV \leq E \leq 3.2\ eV$). لهذا لا يمكن امتصاص الضوء في البلورات التكافؤية، وهذا يعلل شفافية معظم البلورات التكافؤية.

1-2-3-بلورات الرابطة الهيدروجينية:

تملك ذرات الهيدريدات اللامعدنية ألفة الكترونية عالية وبالتالي تسحب الإلكترون من ذرة الهيدروجين وتتركها على شكل بروتون موجب الشحنة الكهربائية الذي يجذب بدوره الجزيئات المجاورة ذات الشحنة السالبة (ذرات كهرسلبية) مثل الأوكسجين والفلور والنتروجين ويشكل معها روابط هيدروجينية كما في بلورة الجليد الشكل (1-4).



الشكل (1-4) بنية بلورة الجليد

تشبه بلورات الرابطة الهيدروجينية البلورات الشاردية غير أنها تختلف عنها بالخصائص التالية:

أ- الرابطة الهيدروجينية ضعيفة جداً.

ب- تملك البلورة الهيدروجينية عزوم ثنائية أقطاب دائمة.

ت- درجات الانصهار والغليان للبلورات الهيدروجينية أعلى بكثير من البلورات المشابهة لها.

1-2-4-البلورات الجزيئية:

تتشكل البلورات الجزيئية من جزيئات لا قطبية (جزيئات لا تملك عزوم ثنائية أقطاب كهربائية دائمة) حيث تكون الإلكترونات في مثل هذه الجزيئات على شكل أزواج وتشغل طبقات تامة، وبالتالي لا يمكن أن تتشكل روابط مشتركة بين ذرتين في الجزيء مثل ذرات الغازات الخاملة وكذلك جزيئات الكلوريد واليود والبروم والميتان، حيث ترتبط الجزيئات فيما بينها بواسطة قوى فاندرفالس، وتتعلق بالبعد الجزيئي، وفق العلاقة التالية ($F_V \sim 1/r^3$) ولذلك تكون ضعيفة جداً.

1-2-5-البلورات المعدنية:

إن ذرات النوع الواحد والتي يحوي غلافها الخارجي على الكترون واحد أوإلكترونين أو ثلاثة الكترونات لايمكن أن تترابط فيما بينها برابطة مشتركة أو شاردية أو جزيئية أو هيدروجينية، وبالتالي يجب أن تترابط برابطة أخرى تعُرف بالرابطة المعدنية (عدا الهيدروجين والهليوم). وفي مثل هذه الذرات يكون عدد الكترونات التكافؤ صغيراً ويمكن إزاحتها بسهولة نسبياً، أما بقية الإلكترونات الموجودة على المدارات الداخلية فتبقى مرتبطة بالنواة بصورة قوية مشكلةً معها قلوباً أيونية موجبة الشحنة تقوم بحركات اهتزازية حول أوضاع توازنها الموجودة في عقد الشبكة البلورية، وتتحرك الإلكترونات الهاربة بحرية في الشبكة البلورية وتدعى بـــالإلكترونات الحرة وتفسير عملية تشكل الإلكترونات الحرة كما يلي: عندما تقترب الذرات المعدنية من بعضها البعض لتشكل الشبكة البلورية تتداخل مداراتها الخارجية فيما بينها ويصبح المدار الخارجي للذرة المجاورة أقرب إلى الذرة المعتبرة من مدارها الخارجي التابع لها فيسهل على الإلكترون الانتقال من مداره إلى مدار أخر وهكذا تكرر العملية. وتفقد الإلكترونات الخارجية عائديتها إلى ذراتها وتبدو المادة المعدنية وكأنها قلوب أيونية ثابتة نسبياً في مواقعها تتحرك حولها إلكترونات حرة في جميع الاتجاهات وكأنها جزيئات غاز محصور في إناء، ومن هنا جاءت تسمية هذه الإلكترونات بالغاز الإلكتروني (والرابطة المعدنية هي نتيجة التجاذب بين الأيونات الموجبة والغاز الإلكتروني). ويعلل وجود الغاز الإلكتروني في البلورات المعدنية الناقلية الحرارية والكهربائية للمعادن، وبما أن هذه الإلكترونات يمكنها امتصاص أية طاقة واردة، فإنها تمتص الفوتونات المرئية المرئية وهذا ما يفسر عدم شفافية المعادن، وكمقارنة تكون الرابطة المعدنية أضعف من الرابطة الشاردية أو التكافؤية و لكنها أقوى من رابطة فاندرفالس.

1-3-التصنيف البنيوي للبلورات[43] [44] [45] :

لنعرض أولاً بعض التعاريف الهامة في علم البلورات:

1–وحدة الخلية العنصرية:وهي أصغر بنية هندسية لنقاط الشبكة البلورية (ذرات أو جزيئات)، والتي بتكرارها المنتظم في الفراغ يتم الحصول على البنية البلورية.

2–معرفة المقاييس العنصرية التالية:

a) أطوال أضلاع وحدة الخلية الأولية: a,b,c (القيم المطلقة لأشعة الواحدة).

b) الزوايا الثلاثة بين كل زوج من محاور وحدة الخلية: α ، β ، γ.

3–حجم وحدة الخلية: يعطى حجم وحدة الخلية V_p بدلالة المتجهات الأساسية بالعلاقة التالية:

$$v_p = \vec{a} \times \vec{b} \times \vec{c}$$

4-الشبكة البلورية: في علم البلورات تكون الخصائص الهندسية هي موضع الاهتمام، وليس تركيب المادة التي تنشأ من الذرات المكونة للبلورة وعليه يمكن استبدال كل ذرة بنقطة هندسية تقع في موضع استقرار تلك الذرة وتكون النتيجة الحصول على نظام هندسي من النقاط، يمتلك الخصائص الهندسية للبلورة ذاتها، ولكن يخلو من أي مكونات مادية، ويسمى هذا الهيكل الهندسي في الفراغ باسم الشبكة البلورية.

5-الأساس: هو عبارة عن ذرة أو مجموعة من الذرات المتمركزة عند كل موقع نقطي من نقاط الشبكة، ويتراوح عدد الذرات في الأساس من ذرة إلى 10^5 ذرة. حيث أن البنية البلورية تتشكل عندما نربط الأساس بكل نقطة من نقاط الشبكة، أي أن كل أساس يجب أن يكون متماثلاً في التركيب و الترتيب والاتجاه، وأن العلاقة المنطقية التي توضح ذلك هي:

البنية البلورية = الأساس + الشبكة.

6-عملية انتقال الشبكة: وهي انتقال البلورة بصورة موازية تحت تأثير المؤثر بحيث:

$$T = n_1 \times \vec{a} + n_2 \times \vec{b} + n_3 \times \vec{c}$$

حيث: n_3, n_2, n_1 هي أعداد صحيحة.

أي أنهُ يتم الحصول على الشبكة الفراغية، بوساطة عملية انسحاب في الفراغ للأشعة المحورية (c، b،a)، التي تحدد الاتجاهات والمسافات بين العقد الشبكية ذات الأبعاد المتناهية في الصغر.

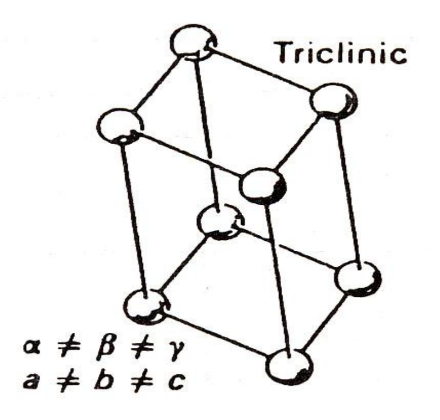
7- ثابت الشبكة: هو المسافة الفاصلة بين أقرب ذرتين أو شاردتين من نفس النوع (طول حرف البلورة)

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + L^2}}$$

حيث يمثل a ثابت الشبكة و d المسافة بين مستويين بلوريين متجاورين.

أوضح العالم برافيه بأن نوع التبلور يتعلق بأماكن توضع (الذرات أو الجزيئات أو الشوارد) في رؤوس ووجوه ومراكز الخلية العنصرية كما أنه يتعلق بأبعاد الخلية العنصرية و بالزوايا بين أضلاعها، لذلك يمكن تمييز أربعة عشر نوعاً مختلفاً من الشبكات البلورية وهي تتوزع ضمن سبعة أنظمة بلورية مختلفة فيما بينها بعناصر التناظر والتي يمكن عرضها على التسلسل التالي:

1-3-1-الخلايا العنصرية ثلاثية الميل(Triclinic): الخلية العنصرية عبارة عن متوازي



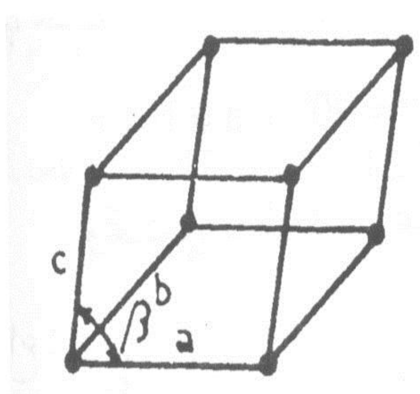
مستطيلات

الشكل (1-7) الخلية العنصرية ثلاثية الميل

ويتميز هذا النوع من الخلايا بأن $a \neq b \neq c$ و $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ ويحتوي هذا النوع من الخلايا على نوع واحد هوالخلايا البسيطة الشكل(1-7).

2-3-1-الخلايا العنصرية أحادية الميل (Monoclinic):

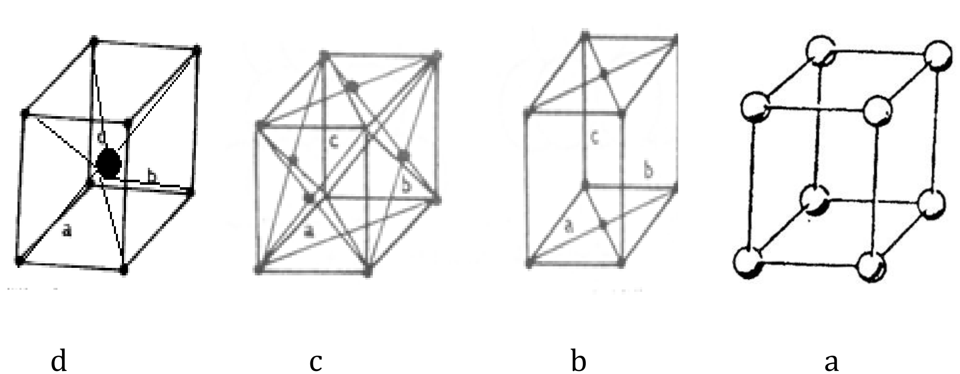
الخلية العنصرية هنا عبارة عن متوازي سطوح ويتميز هذا النوع بأن $a \neq b \neq c$ و $\alpha=\gamma=90°$ و $\beta \neq 90°$ الشكل(1-8).



الشكل (1-8) الخلية العنصرية أحادية الميل (متوازية السطوح).

3-3-1-الخلايا العنصرية المستطيلة القائمة بكافة أنواعها (Orthorhombic):

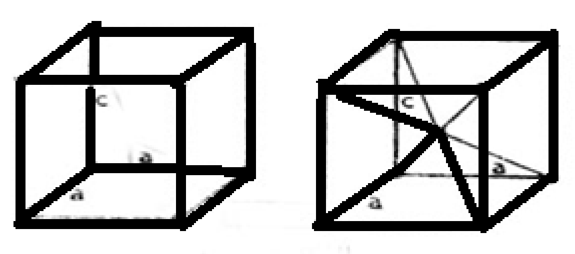
وهنا وحدة الخلية عبارة عن متوازي مستطيلات قائم بحيث: $a\neq b\neq c$ و $\alpha=\beta=\gamma=90°$ وتحوي هذه المجموعة على أربعة أنواع: الخلايا البسيطة(a) والخلايا متمركزة القاعدة (b) والخلايا متمركزة الوجوه (c) والخلايا متمركزة الجسم (d) كما في الشكل (1-9).



الشكل (1-9) الخلية العنصرية المستطيلة القائمة بكافة أنواعها

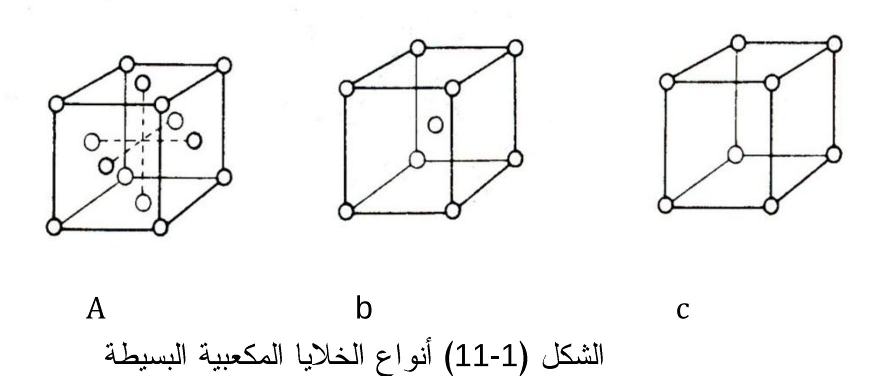
1-3-4-خلايا عنصرية رباعية قائمة (Tetragonal):

مقطع وحدة الخلية متوازي سطوح قائم ذي قاعدة مربعة الشكل حيث يكون $a=b\neq c$ بينما الزوايا $\alpha=\beta=\gamma=90°$ ويحوي هذا النوع من الخلايا صنفين: خلايا بسيطة (a) وخلايا متمركزة الحجم (b) موضحتان بالشكل(1-10).



الشكل (1-10) الخلية العنصرية الرباعية: a) خلايا بسيط ، b) خلايا متمركزة الحجم

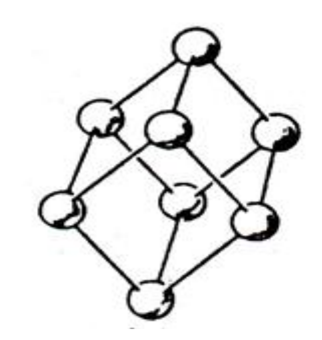
1-3-5-خلايا عنصرية مكعبة (Cubic):تكون فيها أبعاد وحدة الخلية متساوية أي $a=b=c$ وكذلك تكون الزوايا كلها قائمة أي $\alpha=\beta=\gamma=90°$ و تحتوي هذه المجموعة على ثلاثة أنواع من الخلايا: خلايا متمركزة الوجوه F.C.C (a) ، خلايا متمركزة الحجم B.C.C (b)، خلايا بسيطة S.C (c) الشكل(1-11).



الشكل (1-11) أنواع الخلايا المكعبية البسيطة

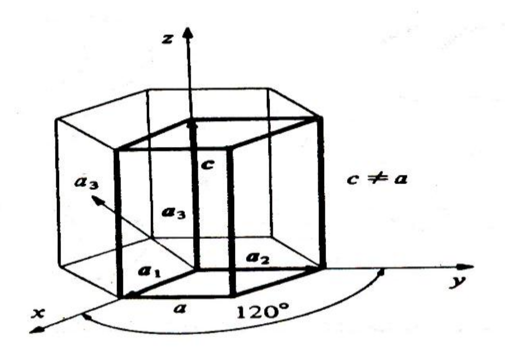
6-3-1-خلايا عنصرية معينية ثلاثية التناظر (Trigonal):

وهي عبارة عن متوازي معينات يكون فيه $a=b=c$ و $\alpha=\beta=\gamma<120°\neq90°$ ويحتوي هذا النـــوع من الخلايا على صنف واحد فقط هوالخلايا المعينية البسيطة الشكل(1-12).


الشكل (1-12) الخلية العنصرية المعينية

7-3-1-الخلايا العنصرية السداسية(Hexagonal):

وهي عبارة عن موشور قائم قاعدته سداسية الشكل وأضلاعه أشعة الانسحاب الأولية حيث $a=b\neq c$ و$\alpha=\beta=90°$ و $\gamma=120°$ الشكل(1-13).



الشكل (1-13) الخلية العنصرية السداسية

1-4- أنواع العيوب البلورية:

وتصنف عيوب البلورات عادة إلى عيوب نقطية وخطية وسطحية أو مستوية و سوف نتعرف فيمايلي على أنواع هذه العيوب البلورية و بعض الآثار التي تحدثها في خصائص المواد الصلبة.

1-4-1-العيوب النقطية Point Defects:

هي حالات الخلل التي تحدث في نمط التركيب البلوري النموذجي و تتسبب في تشويه منطقة متمركزة محدودة لا تتعدى عدداً قليلاً من خلايا الوحدة في الشبكة البلورية.

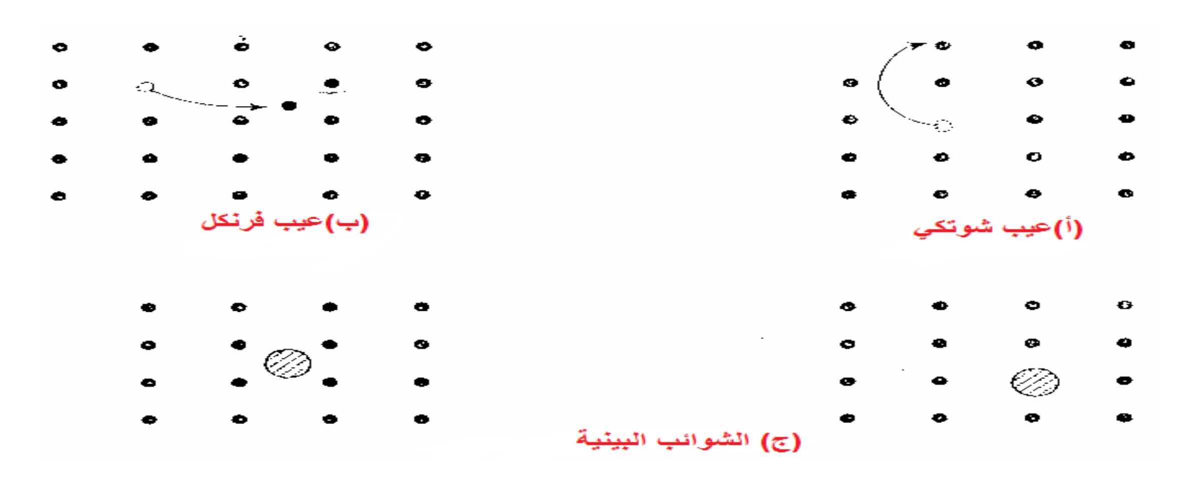
وتصنف حالات العيوب النقطية البسيطة إلى الأنواع ا لآتية:

1. **عيب شوتكي (Schottky Defect):**

في هذه الحالة تنتقل بعض الذرات ،أو الأيونات من مواقعها الطبيعية داخل الشبكة إلى مواقع أخرى على سطح البلورة تاركة وراءها فراغات (Vacancies) تسمى فراغات شوتكي ولتكوين فراغات شوتكي تحتاج الذرات إلى طاقة كافية للتغلب على القوى التي تربطها بجيرانها و الانتقال على مراحل إلى مواقعها الشبيكية على السطح. كما هو موضح في الشكل (1-14-أ)

2. **عيب فرنكل (Frenkel Defect):**

في هذا النوع من العيوب النقطية تنتقل الذرات من مواقعها الطبيعية في داخل الشبكة إلى مواقع بينية أو Interstitials داخل الشبكة وهذا يعني أن" عيب فرنكل " عبارة عن الذرة البينية و الفراغ الذي خلفته وراءها، كماهو موضح في الشكل (1-14-ب) :



الشكل (1-14) : العيوب النقطية

3. الشوائب (Impurities):

في هذه الحالة يمكن أن تشغل بعض الذرات من عناصر أخرى مواقع الذرات الأصلية في البلورة المضيفة وتسمى عندئذ الشوائب البديلة على النمط البلوري الأصلي في مواقع بينية، وتسمى عندئذ الشوائب البينية (Interstital Impurities).(1-14–ج).

2-4-1-العيوب الخطية (Line Defects):

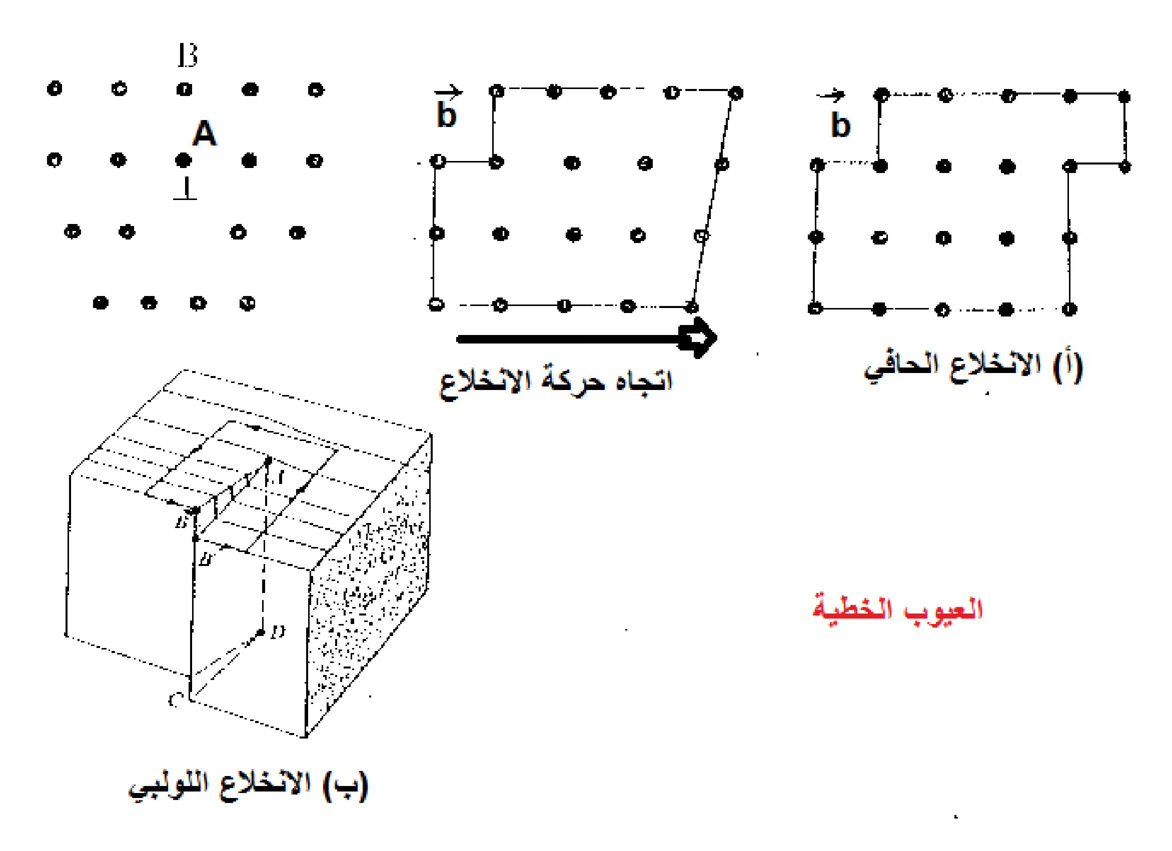
هي حالات الخلل الذي يحدث في نمط التركيب البلوري النموذجي و يؤثر على المواقع الطبيعية للذرات الموجودة في صف كامل داخل البلورة بحيث لا يكون لها نفس إحداثيات باقي الذرات المماثلة لها .وتعرف هذه العيوب البلورية الخطية أيضاً باسم الانخلاعات (Dislocations) ولها نوعان أساسيان :

1. الانخلاع الحافي أو الحدي (Edge Dislocation):

وقد اكتشفه تيلور و أوروان (Taylor & Orowan) عام 1934 م وهو عبارة عن خط في البلورة ينقص عدد التناسق لجميع الذرات بمقدار الواحد الصحيح عنه في الأجزاء السليمة من البلورة .
ويتكون الانخلاع الحافي عندما يكون أحد المستويات البلورية غير مستمر حتى نهاية البلورة و ينقطع عند نقطة ما بداخله ويوضح الشكل (1-15– أ)حالة الانخلاع الحافي الموجب، وفيه يكون نصف مستوى إضافي من الذرات AB مطموراً في الجزء العلوي المضغوط من البلورة و ينتهي عند النقطة A التي تمثل في الفراغ صفاً من الذرات عمودياً على مستوى الورقة، وهذا الصف هو الانخلاع الذي يؤدي إلى تشويه المنطقة المجاورة ويمتد تأثيره لمسافة تقدر بعشرات الأنغسترومات، ولا يمكنه التحرك داخل البلورة إلا في مستوى انزلاقه أما المتجه b الذي يحدد مقدار الانزلاق و اتجاهه عرف باسم متجه" برجرز (Burgers Vector) و يقع في مستوى الانزلاق عمودياً على خط الانخلاع. وعندما يقع نصف المستوى الإضافي أسفل مستوى الإنزلاق، فإن الانخلاع الحافي يكون سالباً، وفي كلتا الحالتين يكون الانزلاق في بادئ الأمر جزئياً ثم يستمر حتى يخرج الانخلاع من الجهة الأخرى للبلورة التي تعود عندئذ لحالتها التامة من الداخل مع ظهور أثر الانخلاع الحافي على سطحها.

2. الانخلاع اللولبي(Screw Dislocatiom):

يحدث هذا النوع من العيوب الخطية عند التأثير على البلورة بقوة قاصة (Shear-force) تحدث فيها انزلاقاً بالدوران حول خط الانخلاع (AD) وتحول المستويات الذرية المتعاقبة إلى مستويات تقع على سطح لولبي . فعلى سبيل المثال إذا أمكن قطع بلورة تامة بسكين حاد إلى جزءين ثم أعيد الجزءان من جديد بعد إزاحة أحدهما عن موضعه الأصلي بمقدار ذرة واحدة، فإن الشكل الناتج هو نفس الشكل الذي ينشأ من أثر انخلاع بريمي كما هو موضح في الشكل (1-15- ب) وهنا يلاحظ أن الانخلاع اللولبي ليس له مستوى انزلاق كما في الانخلاع الحافي، و لذلك يمكنه أن يتحرك في أي اتجاه في البلورة بينما لا يستطيع الانخلاع الحافي التحرك إلا في مستوى انزلاقه أما متجه برجرز للانخلاع اللولبي فإنه يوازي خط الانخلاع وتحدد بدايته ونهاية البلورة بينما لايستطيع الانخلاع الحافي التحرك إلا في مستوى انزلاقه أما متجه برجرز للانخلاع اللولبي فإنه يوازي خط الانخلاع وتحدد بدايته ونهايته. بالنقطتين B , B' اللتين كانتا منطبقتين قبل حدوث الانخلاع.



الشكل (1-15): العيوب الخطية

1-4-3- العيوب السطحية أو المستوية:

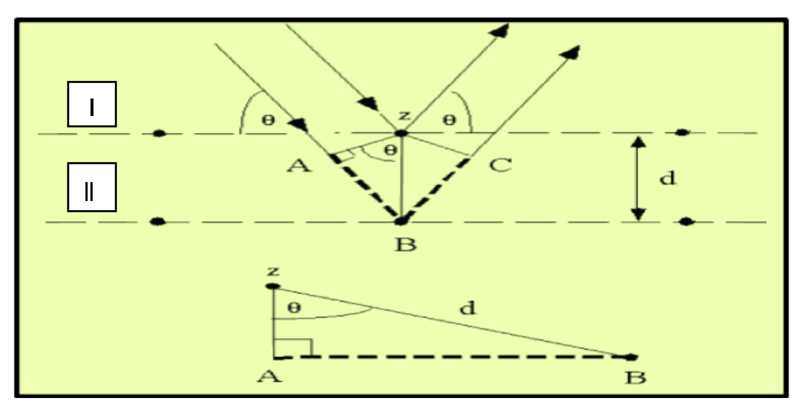
يشترك في تكوين هذا النوع من العيوب ذرات مستوى بلوري كامل، حيث يضطرب التركيب البلوري النموذجي عندما تمتد هذه العيوب في بعدين لتكون سطوحاً داخل البلورة فسطح البلورة نفسه يعتبر عيباً مستوياً، لأن دورة النمط البلوري تختل عند هذا السطح، ويتضح تأثير ذلك عند دراسة خواص المواد التي هي على هيئة أغشية رقيقة أو ألياف دقيقة كذلك تعتبر حدود الحبيبات في المواد عديدة البلورات من العيوب السطحية، حيث لايكون الانتظام البلوري مستمراً من حبيبة إلى أخرى، ويعتبر الحد الحبيبي الفاصل بينهما مكوناً من عدد من الانخلاعات الحافية المرتبة في بعدين.

1-5- التركيب البلوري وقانون براغ[46][45]:

يمكن التعرف على التركيب البلوري لمادة ما ودراسة الترتيب الذري في الشبكة البلورية أو حتى تصويره باستخدام أشعة ذات طول موجي يقع في حدود المسافة البينية للذرات والتي تصل لبضعة انغسترومات ($A° = 10^{-10} m$) وأنسب الموجات لهذا الاستخدام هي موجات الأشعة السينية (X-Rays) والموجات المصاحبة للإلكترونات والنيترونات والحصول على تفاصيل جيدة للشبكة البلورية يقتضي أن يكون التفاعل بين الموجات والذرات ضعيفاً مما يسمح بنفاذ الموجات لعدة مستويات داخل البلورة، بحيث يتاح لها أن تتداخل تداخلاً بناءاً. ولدراسة البنية البلورية للاجسام الصلبة يستخدم عادة ثلاثة أنواع من الأمواج وهي: الأمواج الإلكترونية والأمواج النترونية و الأمواج الكهرطيسية

تدل العلاقة: $\lambda(A) = \frac{12.4}{\mathrm{E(kev)}}$ على أن طاقة الأشعة الكهرطيسية التي يمكن أن تنعرج على بلورات الأجسام الصلبة يجب أن تقع ضمن المجال (10-50 keV)، تقع طاقة الأشعة السينية المميزة الحرارية (الاحتكاكية) ضمن المجال المذكور لذلك يمكن استخدامها لدراسة البنية البلورية للاجسام الصلبة، لقد اكتشف براغ أنه إذا سلطنا حزمة من الأشعة السينية الوحيدة اللون على السطح الخارجي لبلورة ما فإن هذه الحزمة ستنعكس عن المستويات الذرية المتوازية انعكاساً مرآتياً وستكون شدة الحزمة المنعكسة عن كل مستوي ضعيفة جداً بالمقارنة مع الحزمة الواردة (وكأن الانعكاس يحدث على مرآة ضعيفة التفضض) تتداخل الأمواج المنعكسة عند المستويات المختلفة مع بعضها مما يؤدي إلى تشكل أهداب تداخل حيث تظهر نهايات عظمى ونهايات صغرى، ولكي تُشاهد النهاية العظمى للامواج المنعكسة يجب أن يكون فرق المسير للحزم

المنعكسة على المستويات المختلفة مساوياً الى عدد صحيح من طول الموجة. لنفرض أن حزمة من الأشعة السينية تسقط على مجموعة من المستويات المتوازية التي تفصل بينها مسافات متساوية كما في الشكل(1–16).



الشكل (1–16)انعكاس براغ على عائلة من المستويات المتوازية

إن فرق المسير بين الشعاع المنعكس عن المستوي I وبين الشعاع المنعكس عن المستوي II يساوي

$\Delta = 2\ d\ \sin\theta$

وبالتالي فإن الشرط اللازم لمشاهدة الحزمة المنعكسة المنعرجة (شرط براغ) هو:

$$n\ \lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \qquad (6\text{-}1)$$

حيث θ : هي زاوية الانعراج (زاوية براغ).

λ :الطول الموجي

n : عدد صحيح يسمى رتبة الانعراج.

d_{hkl} : المسافة البينية لمجموعة مستويات d_{hkl}.

1–6– طرائق استخدام الأشعة السينية في تعيين البنية البلورية[43][44][47]:

1–6–1– طريقة لاوي(Laue Method):

المستمرة على بلورة أحادية ثابتة. تنتقي البلورة حينئذ الموجات ذات الطول λ التي تسقط بزاوية براغ θ_{hkl} التي تحقق تداخلاً بناءاً للأشعة المنعكسة من المستويات الذرية ذات المسافة البينية d_{hkl} طبقاً لقانون براغ .

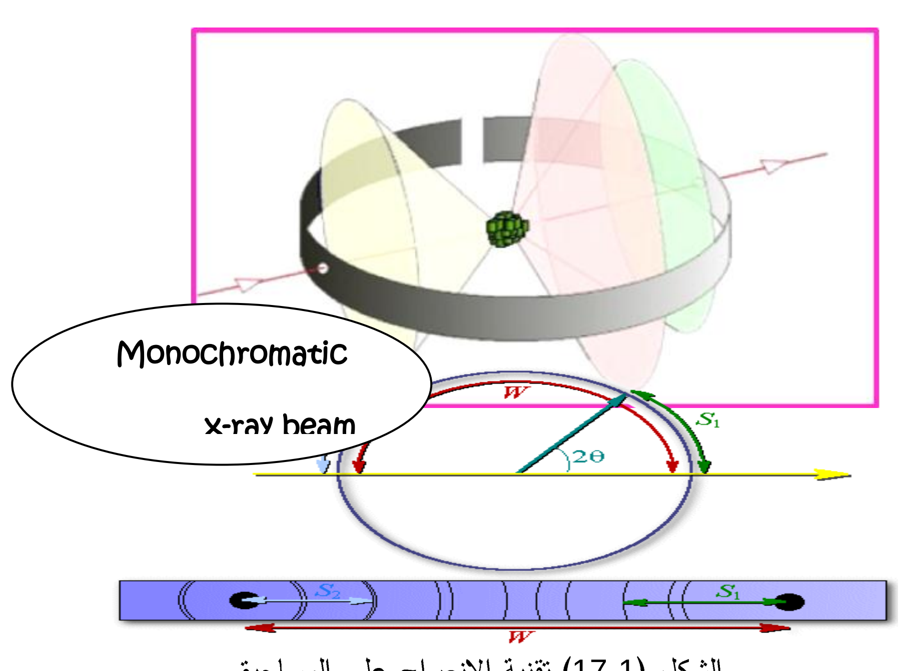
1-6-2- طريقة البلورة الدوارة (Rotating Crystal Method):

وتستخدم لتحديد البنية البلورية للبلورات حيث توضع البلورة المطلوب دراستها عادة على محور قابل للدوران وعمودي على منحى حزمة الأشعة السينية ويثبت على السطح الداخلي للحجرة المتحدة المركز مع محور الدوران فيلم فوتوغرافي حساس ثم يتم توجيه حزمة أحادية التردد في خطوط

متوازية على البلورة التي تدور حتى الحصول على شروط الانعراج أي عندما يتحقق قانون براغ عندئذٍ تنفذ الحزمة المنعرجة من البلورة وتظهر البقع على الفلم لتسجيل أنواع الانعراج (زوايا وشدة) للاتجاهات المختلفة و يتم عندها تحديد حجم وشكل وحدة الخلية وترتيب الذرات ضمنها.

1- 6 -3- طريقة المسحوق:

وتستعمل طريقة المسحوق بشكل واسع في فحص المعادن، حيث تكون العينة على شكل مسحوق يحوي عدداً كبيراً من البلورات الصغيرة ذات الاتجاه العشوائي بالنسبة للأشعة الواردة وهنا ترد حزمة الأشعة السينية ذات التردد الأحادي على المسحوق البلوري لتنعكس عن جميع البلورات التي تشكل مستوياتها الزاوية θ مع الحزمة الواردة ولتخرج الحزم المنعرجة من العينة على شكل مخاريط لها محور مركزي واحد ينطبق على محور الحزمة الواردة والزاوية التي تشكلها مولدات هذه المخاريط مع محور الزاوية الأصلية هي 2θ (θ زاوية براغ) الشكل (1-17).



الشكل (1-17) تقنية الانعراج على المساحيق

حيث تتقاطع المخاريط مع الفيلم الحساس فتتشكل سلسلة من الحلقات المتمركزة والمتفاوتة بشدتها.

1-7- الخصائص الضوئية[46][48]:

تعد دراسة الخصائص الضوئية لأنصاف النواقل ذات أهمية كبيرة في تحديد المعاملات الأساسية للانتقالات الإلكترونية إضافة إلى أنها تزودنا بمعلومات حول تركيب حزم الطاقة، وهي تعتبر إحدى الطرائق الرئيسة للحصول على معلومات عن الأفلام الرقيقة التي يُستفاد منها في التطبيقات العملية.

عند مرور حزمة ضوئية خلال وسط فإنها تعاني التغيرات التالية:

- تبعثر جزء من الحزمة الضوئية نتيجة الانعكاس عن الجسيمات التي تختلف مادتها عن مادة الوسط.
- امتصاص جزئي للحزمة الضوئية من قبل الوسط وذلك بتحول الطاقة الضوئية إلى شكل آخر من أشكال الطاقة.
- نفوذ جزئي للحزمة الضوئية خلال الوسط.
- تغير في استقطاب الحزم المنعكسة والحزم النافذة.
- تغير التركيب الطيفي للحزمة الضوئية نتيجة الامتصاص الانتقائي من قبل الوسط.
- ظهور التألق أي يمكن أن يظهر في الوسط الذي تمر به الطاقة الضوئية إشعاع من نوع آخر أطواله الموجية لم تكن موجودة في حزمة الإثارة.

وبالتالي ستكون الشدة الكلية للحزمة الواردة I_0 مساوية إلى:

$$I_0 = I_a + I_R + I_t + I_d \quad (7\text{-}1)$$

I_a: الشدة الضوئية الممتصة.

I_R:الشدة الضوئية المنعكسة.

I_t:الشدة الضوئية النافذة.

حيث يتم إهمال القسم المتشتت I_d لصغره أمام الحدود الأخرى.

أولاً: الشدة الضوئية الممتصة I_a: وتقابلها الامتصاصية $A=\frac{I_a}{I_0}$ حيث تعكس العلاقة بين معامل الامتصاص وطاقة الفوتون الوارد مفهوم طيف الامتصاصية.

ثانياً: الشدة الضوئية المنعكسة I_R: و تقابلها الانعكاسية $R=\frac{I_R}{I_0}$ وتعكس العلاقة بين معامل الانعكاس وطاقة الفوتون الوارد مفهوم طيف الانعكاسية.

ثالثاً: الشدة الضوئية النافذةI_t : وتقابلها النفوذية $T=\frac{I_t}{I_0}$ وتعكس العلاقة بين معامل النفوذية وطاقة الفوتون الوارد مفهوم طيف النفوذية. مع ملاحظة أن: $T+R+A=1$

1-7-1- معامل الامتصاص[17][18]:

يمكن أن يُعّرف معامل الامتصاص بأنه النقصان الحاصل في كمية الإشعاع الوارد بالنسبة لوحدة المسافة خلال انتشار الموجة الضوئية الواردة داخل الوسط. ومن خلال قيم معامل الامتصاص يمكن استنتاج طبيعة الانتقالات الإلكترونية إن كانت مباشرة أو غير مباشرة ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتون الوارد وعلى خصائص نصف الناقل. ويمكن حساب معامل الامتصاص كما يلي:

$$\alpha = 2.303\ A/h \quad (8\text{-}1)$$

حيث:α معامل الامتصاص cm^{-1} ، A الامتصاصية، h سماكة الفلم الرقيق cm.

وبما أن الامتصاصية ترتبط مع النفوذية بالعلاقة:

$$A=\log (1/T) \qquad (9\text{-}1)$$

حيث:T النفوذية.

عندها نحصل على معامل الامتصاص بدلالة النفوذية:$\alpha=2.303 \log (1/T)/ h$

$$\alpha = [\ln (1/T)]/h \qquad (10\text{-}1)$$

والعلاقة (1-10) تعطي معامل الامتصاص(T) بدلالة النفوذية وسماكة الفلم (h).

1-7-2-معامل التخامد [49]:

وهو يشير إلى نسبة ماتمتصهُ الكترونات المادة المدروسة من طاقة فوتونات الإشعاع الوارد عليها ويرتبط معامل التخامد بمعامل الامتصاص بالعلاقة:

$$K_0 = \alpha\lambda / 4 \pi \qquad (11\text{-}1)$$

حيث: λ طول موجة الإشعاع الوارد.

ويمثل معامل التخامد الجزء التخيلي لقرينة الانكسار العقدي وفق المعادلة التالية:

$$n= n_0 - iK_0 \qquad (12\text{-}1)$$

حيث: n_0 الجزء الحقيقي لقرينة الانكسار.

1-7-3- قرينة الانكسار:

تُعرف قرينة الانكسار بأنهاالنسبة بين سرعة الضوء في الخلاء إلى سرعته في وسط الورود وترتبط قرينة الانكسار مع انعكاسية الفلم الرقيق وفق المعادلة التالية:

$$n_0 = [(1+R / 1-R)^2-(K^2_0 +1)]^{1/2}+[(1+R) / (1-R)] \qquad (13\text{-}1)$$

ومن هذه المعادلة يمكن حساب قرينة الانكسار للمادة المدروسة.

1-7-4- الانعكاسية:

تُعرّف الانعكاسية بأنها النسبة بين شدة الإشعاع المنعكس إلى شدة الإشعاع الوارد عند الحد الفاصل بين وسطين. وتُحسب الانعكاسية من معادلة حفظ الطاقة من المعادلة:

$$R = 1- A - T \qquad (14\text{-}1)$$

1-7-5- ثابت العزل الكهربائي:

ينتج ثابت العزل الكهربائي العقدي عن الاستقطاب الكهربائي الحاصل لشحنات مادة الوسط نتيجة امتصاص طاقة الإشعاع الوارد من قبل شحنات ذلك الوسط ويعطى بالمعادلة:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\,\varepsilon_2 \qquad (15\text{-}1)$$

حيث :ε_1 الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي.

ε_2 الجزء التخيلي لثابت العزل الكهربائي.

ويرتبط ثابت العزل ε وقرينة الانكسار بجزأيه الحقيقي والتخيلي بالمعادلة:

$$\varepsilon = (n_0 - i\,K_0)^2 \qquad (16\text{-}1)$$

وبتعويض (16-1) في (15-1) ومساواة الأجزاء الحقيقة والتخيلية نحصل على :

$$\varepsilon_1 = n_0^2 - K_0^2 \qquad (17\text{-}1)$$

$$\varepsilon_2 = 2\,n_0 K_0 \qquad (18\text{-}1)$$

وباستخدام هاتين المعادلتين يمكن حساب ثابت العزل الكهربائي بجزأيه للمواد المدروسة.

6-7-1- الانتقالات الإلكترونية[17] [18] [50] :

اقترحت نماذج نظرية لوصف سلوك الامتصاص بتغير طاقة الفوتون في المواد اللامتبلورة والمتبلورة على حد سواء ومن أهم هذه النماذج نموذجا Taue,Davis – Mott:

$$\alpha\, h\nu = B(h\nu - E_g)^m \qquad (19\text{-}1)$$

حيث أنB: ثابت تابع لنوع المادة. إلى حد ما تعتبر هذه العلاقة تجريبية وتستخدم لتحديد E_{opt} بتقريب جيد فهي تتأرجح حول القيمة الحقيقية وهذا يرتبط بشروط التحضير ودرجة الحرارة و غيرها من العوامل الأخرى. تأخذ m قيماً تعتمد قيمته على طبيعة الانتقالات الضوئية، فمن أجل الانتقالات المباشرة المسموحة تكون m=1/2 و من أجل الانتقالات المباشرة غير المسموحة m=3/2 في حين أن m=2 ، m=3 يوافقان الانتقالات غير المباشرة المسموحة والممنوعة على التوالي.

الفصل الثاني

طرائق تحضير الأفلام الرقيقة وكواشف الأشعة تحت الحمراء

2-1-الأفلام الرقيقة[51] :

هي عبارة عن طبقات رقيقة جداً سماكتها تتراوح من بضعة نانومترات إلى واحد ميكرو متر تقريباً. وهي عبارة عن مركبات تُرسب على ركائز مختلفة بتقنيات ترسيب معينة.

لقد ازدادت أهمية الأفلام الرقيقة مع مرور الوقت لكونها تدخل في أغلب الصناعات الالكترونية والالكترو ضوئية مثل الليزرات الضوئية، الديودات الليزرية، الخلايا الشمسية، الكواشف الضوئية، الحساسات الضوئية، كما اسُتفيد من خاصية النفوذية العالية لهذه الأفلام وعكسها الكبير للأشعة تحت الحمراء في صناعة الزجاج أحادي الطبقة وثنائي الطبقة المستخدم لزيادة العزل الحراري للأبنية والبيوت.

ويتم انتقاء مادة الركيزة بشكل مناسب فهي إما أن تكون مصنوعة من:

1. الزجاج العادي: والذي لا يتمتع بمقاومة عالية.
2. زجاج الكوارتز: وهو ذو ثباتية كيميائية ومقاومة حرارية عالية.
3. السيليكون: ويتم استحصاله من الرمل ويملك بنية الماس إلا أنه يحوي عيوباً كثيرة ومعامل امتصاص منخفض وهو ذو إصدار ضوئي صغير.
4. السيراميك: والذي يمتاز بقساوة عالية نسبياً ويتمتع بمقاومة التآكل والأكسدة.
5. الياقوت: وهو من أجود أنواع الركائز.

الركائز المستخدمة في هذا البحث هي من زجاج الكوارتز .

2-2- طرائق تحضير الأفلام الرقيقة:

إن طرائق تحضير الأفلام الرقيقة متعددة وذلك لما تمتلكه هذه الطرائق من تأثير كبير على الصفات الفيزيائية للفلم الرقيق المحضر حيث أن لكل طريقة مميزاتها لتؤدي الغرض الذي ابتكرت من أجله وهناك عدة معايير لاختيار طريقة تحضير الأفلام الرقيقة وأهم هذه المعايير هي :

1- طبيعة التطبيق ونوعه.

2- كلفة التحضير.

3- سهولة التحضير وسرعته.

4- نوع المواد المستخدمة في التحضير ونوع الركيزة.

تقسم طرق تحضير الأفلام الرقيقة إلى طرق فيزيائية Physical vapor deposition (PVD) وفيها يتشكل الفلم الرقيق بانتقال الذرات مباشرة من المنبع إلى الركيزة أثناء الطور الغازي ويحدث هذا بواسطة عمليات:

- التوضع تحت ضغط منخفض.
- الانتثار.
- الاقتلاع بالليزر.

وطرق كيميائية (CVD) chemical vapor deposition حيث يتشكل الفلم نتيجة التفاعل الكيميائي على سطح الركيزة، وتعد هذه الطريقة هي الأكثر استخداماً في تصنيع أفلام أنصاف النواقل وتتم بإحدى الطرائق التالية:

- التوضع الكهربائي الكيميائي.
- التوضع Spray.
- التوضع بتقانة الــ Sol-Gel.
- التوضع بتقانة (C.S.D) وهي الطريقة المستخدمة في هذا البحث.

وسنخصص الفصل الثالث للتعريف بهذه الطريقة.

2-2-1-التبخير تحت ضغط منخفض[51] [49] :

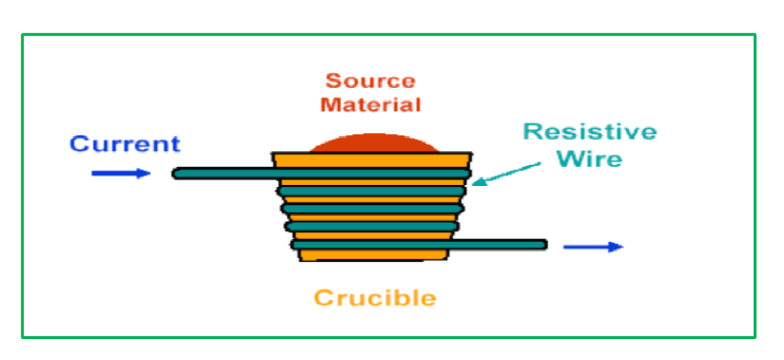
يتم تحضير الأفلام الرقيقة بهذه الطريقة، بوضع المادة في بوتقة التسخين التي يجب أن تكون صغيرة الأبعاد حتى لا يحدث فقد حراري نتيجة السطوح الكبيرة ومن ثم تُوضع هذه البوتقة في حجرة التبخير وبعد الوصول إلى قيمة لضغط الحجرة حوالي 10^{-6} من الضغط الجوي نقوم بتسخين البوتقة إما كهربائياً أو اشعاعياً حيث تزداد حرارة المادة المبخرة حتى تتطاير ثم تتكاثف على الركيزة الباردة الموضوعة فوق البوتقة. كما ذكرنا سابقاً فإن المادة المطلوب تبخيرها توضع مباشرة على بوتقة التسخين لهذا يؤثر شكل ونوع البوتقة على الفلم الرقيق إذ يجب أن لا يحدث تفاعل بين البوتقة وبين المادة المبخرة ويجب أن تكون سعتها كافية لعدم التزود من جديد أثناء التبخير وأن تكون أيضاً ذات مقاومة عالية للانصهار وعلى هذا الأساس فهي إما أن تكون مصنوعة:

من التنغستن (Tungsten 3380 °C) أو التانتاليوم (Tantalum 3000 °C) أو بعض المواد الأخرى.

ويمكن أن يتم التسخين بإحدى الطرائق التالية:

- **فعل جول:**

حيث توضع المادة المراد تبخيرها في البوتقة المناسبة ويطبق عليها كمون عالٍ يصل إلى 5KV مما يؤدي إلى مرور تيار شدته عالية يرفع درجة حرارة البوتقة والمادة الموجودة فيها فتتبخر المادة تحت ضغط منحفض على البوتقة ويوضح الشكل (2-2) حجرة التبخير تحت ضغط منخفض.



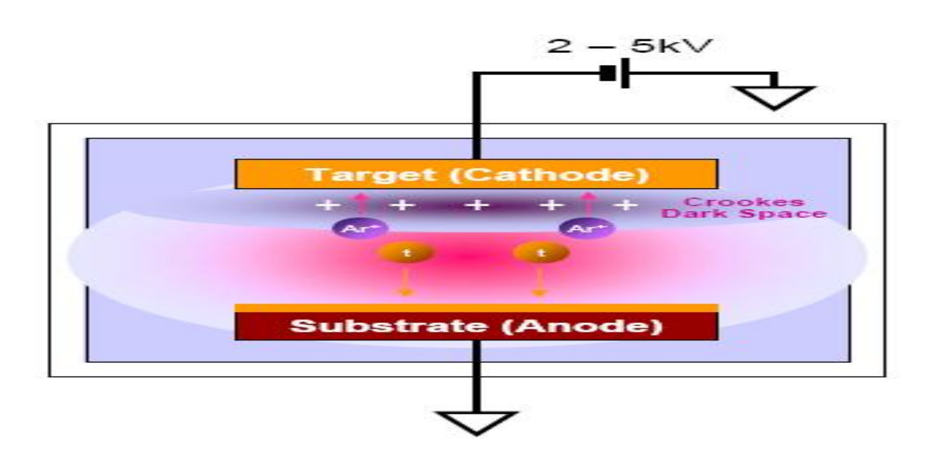
الشكل (2-1) البوتقة الموضوعة في حجرة التبخير

- **القذف الالكتروني:**

تسخن المادة المراد تبخيرها بقذفها بالكترونات صادرة عن مدفع الكتروني نتيجة الإصدار الالكتروني الحراري لسلك من التنغستين المسخن بمرور تيار فيه ثم تُسّرع هذه الالكترونات تحت فرق كمون يتراوح ما بين (4 – 40 KV) بواسطة مصعد موضوع قرب السلك لتجنب أثر ظل المدفع على الركيزة ويتم حرفها بزاوية 90° أو 70^o بوساطة حقل مغناطيسي عمودي على محور الحزمة لتتجمع بعد ذلك وتمسح سطح المادة الموجودة في البوتقة فتتبخر وتنتقل إلى سطح الركيزة مشكلة الفلم الرقيق.

2-2-2-الانتثار (Sputtering)[42] [45] [51] :

وهي طريقة تعتمد على تشكيل بلازما في حجرة ذات ضغط منخفض يصل إلى (5×10^{-8} Bar) بواسطة عملية الإنفراغ الكهربائي حيث يتم ترتيب الهدف (target) والركيزة على شكل قطبين كهربائيين متوازيين وذلك داخل حجرة مملوءة بغاز خامل (الأرغون) ويطبق فرق في الكمون بين القطبين وهذا يؤدي إلى تسارع الالكترونات الحرة الفعالة باتجاه المصعد وتتصادم مع ذرات الأرغون فتؤينها معطية شوارد الأرغون Ar^{+2} والكترونين في كل عملية تصادم بينما تنجذب الأيونات الموجبة متسارعةً نحو الهدف وتصل منطقة الفراغ العاتم (crookes space) وهي المنطقة التي تكون فيها احتمالية إعادة الاتحاد بين الالكترونات والشوارد قليلة وتصطدم بالهدف بطاقة كبيرة وتتخامد فيه معطية كامل طاقتها للذرات السطحية التي تتحرر وتتجه نحو الركيزة لتترسب عليها مشكلة الفلم الرقيق، ويتم تمرير تدفق مائي لتبريد مادة الهدف ولذلك لا يحصل لدينا هنا ما يسمى بالتبخير تحت ضغط منخفض الشكل (2-3).



الشكل(2-2)حجرة الانتثار

2-2-3-الاقتلاع بالليزر[42] [45] :

يستخدم الليزر لإجراء عملية توضع الأفلام الرقيقة بطاقة يمكن أن تصل إلى 250 mJ، حيث يتم تبخير العينة باستخدام الليزر لتتوضع على سطح الركيزة المثبتة مقابل العينة داخل حجرة الخلاء (حيث يمكن أن يصل الضغط إلى حوالي 10^{-8} من الضغط الجوي)، ويمكن أن يتم التحكم بالقاعدة بوساطة الحاسب التي يتوضع عليها كلٌّ من الركيزة والعينة وذلك للحصول على زوايا ورود مختلفة.

تُستخدم هذه التقانة لتوضع العينات الصلبة مثل أكاسيد المعادن وأكاسيد أنصاف النواقل والمواد العضوية والبولميرات وتمتاز الأفلام هنا بأنها نظيفة وسريعة التشكل مع التصاقية قوية لجزئيات المادة على الركيزة.

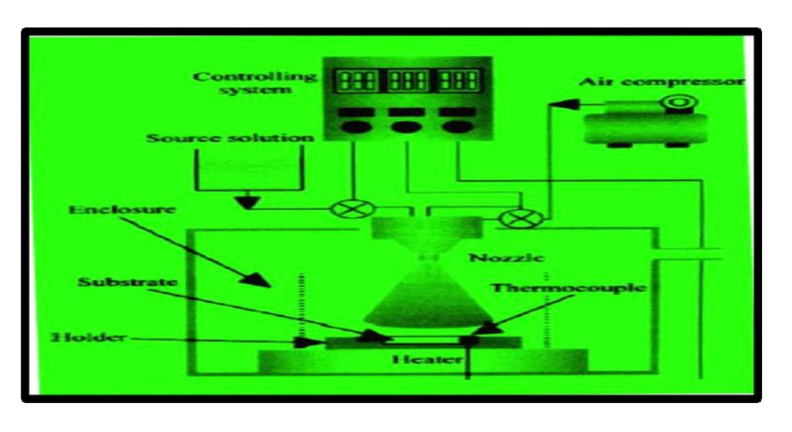
2-2-4-الترسيب الكهربائي الكيميائي[46] [48] : ويشمل:

1-الترسيب بالتحليل الكهربائي- أفلام الكاثود: وتستخدم هذه الطريقة لتحضير أفلام المعادن وذلك بتسليط مجال كهربائي على محلول أملاح المعدن فتترسب أيوناته على القطب السالب حيث يتم هنا التحكم بقوة التصاق الأفلام وعدد الأيونات المترسبة بوساطة الحقل الكهربائي المطبق.

2-الترسيب بالتحليل الكهربائي- أفلام الأنود: وتستخدم هذه الطريقة لتحضير أفلام أكاسيد المعادن وذلك بجعل المعدن قطباً موجباً ثم تمرير تيار في محلول كهرليتي مما يؤدي إلى تكون طبقات الأكسيد على القطب الموجب وتمتاز هذه الطريقة بالالتصاق القوي للأفلام.

2-2-5-التوضع بالبخ (Spray)[19] [46] :

ويتم في هذه الطريقة تحضير الأفلام من محلول للمادة المراد ترسيبها وبتفاعل كيميائي حراري بين ذرات الركيزة وذرات المادة تنحل المواد الأولية حرارياً ثم تتأكسد وتتكون طبقة رقيقة أو طبقات على الركيزة. وهي من الطرائق المفضلة كونها تتم تحت الضغط الجوي النظامي (Atmosphere-pressure) علماً أنه يمكننا بخ المحلول باستخدام ضغط غازي معين.



الشكل(2-3)جهاز التغشية بالبخ

6-2-2-التوضع بتقانة الـ Sol-Gel:

تتضمن عملية الـــ Sol-gel بشكل عام استخدام أملاح لا عضوية أو الكوكسيدات المعدن كمولدات (precursors)، ويمكن أن تتم بأربع تقانات مختلفة :

1. –**التغطية بالغمس(Dip coating technique)[4][6][10][51][61]:** وتتحدد سماكة الفلم المنتج بهذه الطريقة بعدة عوامل مؤثرة أثناء مرحلة ترسيب الفلم:
   - قوة الجاذبيةالأرضية.
   - قوى التوتر السطحي.
   - كثافة المحلول.
   - قوة مقاومة لزوجة المحلول عند سحب الركيزة للأعلى خارج المحلول.
   - سرعة سحب الركيزة.
   - قوة داخلية للطبقة الحدية المحلولة التي تصل إلى منطقة الترسيب.

في هذه التقانة يمكن تغيير سماكة الفلم من 20 nm إلى 50 µm باختيار مناسب للزوجة المحلول.إن العوائق الأساسية أمام هذه الطريقة هو صعوبة نقل ألواح زجاجية كبيرة ولذلك يجب تطوير عملية نقل الألواح الزجاجية لأهميتها البالغة.

2. –**التغطية بالتدفق (Flow Coating technique):** هذه الطريقة مشابهة تماماً للطريقة السابقة من حيث المبدأ لكنها تختلف عنها بالكمية الصغيرة من المحاليل اللازمة لإجراء عملية التغطية، تُستخدم هذه الطريقة في الوقت الحاضر من أجل تغطية تجهيزات زجاجية للحماية لكن يمكن استخدامها على الزجاج المسطح حيث أن ميزة هذه الطريقة إنها تعمل مع أية ركيزة، كما تُستخدم في التطبيقات التي تتطلب طلي الركائز من جانب واحد.

3. –**التغطية باللف (Spin Coating technique)[20][21]:**

تُعتبر طريقة التغطية باللف عملية متلازمة لإنتاج أفلام رقيقة على ركائز مستوية، أو منحنية نوعاً ما. وتعتبر الركائز المستخدمة في هذه العملية محدودة بالحجم الصغير لأن الحجم الكبير يمكن أن يعوق الدوران على سرعات محورية عالية جداً تصل إلى حوالي (10000rpm). إن عملية التغطية باللف تم استخدامها في صناعة عدسات العيون في شروط تنظيف جيدة وعملية نقل آلي وتتم بوضع الركيزة على محور متعامد مع مساحة التغطية ويتم تدوير المحرك بسرعات عالية ثم يُنقط المحلول (حجم معين) على الركيزة فيتشكل الفلم الرقيق.

3-2-إجراءات تنظيف الركيزة:[23] [22]

يمكن أن يتم التنظيف بعدة أساليب وهي:

1–التنظيف بالمحلول الحامضي:

تُعتبر هذه الطريقة من أكثر الطرائق المستخدمة في تنظيف الركائز الزجاجية، حيث تُوضع الركيزة في محلول مشبع من ثنائي كرومات البوتاسيوم في حمض الكبريت المركز لمدة 20 min ثم تُغمس في محلول حمض كلور الماء وذلك من أجل إزالة أيونات معدن الكروم من السطح ثم تُغسل الركيزة بالماء الصافي جيداً ثم تجفف.

2–التنظيف بالمحلول القلوي:

تُوضع الركيزة في محلول هيدروكسيد الصوديوم (أو هيدروكسيد البوتاسيوم) المذاب في الماء لمدة 15 min ثم تُوضع الركيزة لمدة 5 min في محلول حمض كلور الماء بتركيز 1mol/L ثم تؤخذ الركيزة وتُوضع في الماء الصافي لمدة 20 min.

3–التنظيف الجاف:

في هذه الطريقة يتم تدفئة السطح الزجاجي وذلك بتسخينه إلى درجة حرارة حتى $500\ ^oC$ حوالي 30min و ذلك وفق دورة مثالية تشمل ارتفاع في درجة الحرارة من درجة حرارة الغرفة إلى الدرجة $500\ ^oC$ خلال أربع ساعات ثم يتم تبريدها تدريجياً إلى درجة حرارة الغرفة خلال خمس ساعات، الارتفاع البطيء في درجة الحرارة ثم التبريد البطيء يفيد في منع تكسر الزجاج.

4- التنظيف بمحاليل كيميائية :رباعي كلوريد الكربون ،أسيتون كحول ، ماء مقطر ثم تنشف بالهواء وذلك لإزالة المواد الدسمة التي يمكن أن تكون عالقة على السطح ومن ثم تنشيف السطح .

ملاحظة: هناك طريقة أخرى للتنظيف الجاف وذلك باستخدام الليزر.

5–التنظيف بالأمواج فوق الصّوتية:

يتم تنظيف الركائز بالأمواج فوق الصّوتية وفق الشرطين التاليين:

الشرط الأول: اختيار سائل الغسيل:

إن اختيار سائل الغسيل يجب أن يتم طبقاً للركيزة، فمثلاً المحاليل القلوية قد تسبب حفراً طفيفاً على السطح الزجاجي، ولتجنب ذلك تم استخدام محلول غسيل حامضي.

الشرط الثاني– نقاوة الماء:

يُعّرف الماء الصافي بأنه ماء مقطر خالي من الشوارد يستخدم في إزالة المواد العضوية. حيث أنه يجب الانتباه إلى أن الماء الخالي من الشوارد يمكن أن يكون مليء بالمواد العضوية وهذه المواد يمكن أن تلوث الماء وبالتالي سوف تلوث السطح بطريقة عشوائية، وحتى لا يحدث ذلك يجب إمرار الماء على عمود من الفحم المنشط لنزع الجزيئات العضوية. وبعد مراعاة الشرطين السابقين تُوضع الركائز المراد تنظيفها في الحمام المائي لجهاز الأمواج فوق الصوتية الذي يحوي على سائل غسيل بتركيز (1-5%) لمدة زمنية من(5-10 min) بعدها تؤخذ الشريحة وتوضع في كأس من الماء الصافي ليتم غسلها ثم تكرر هذه العملية في كأس ثاني من الماء الصافي، أخيراً يتم نقع الركيزة في كأس ثالث من الماء الصافي لمدة دقيقتين وذلك لإزالة الجزيئات الصغيرة التي ربما رُشحت إلى السطح الزجاجي ثم يتم تجفيف الركيزة بسرعة عالية (وذلك باستعمال الهواء الساخن) لإزالة الغبار

لأن الماء له ميل لتكثيف الهواء الملوث. وسنقوم لاحقاً بشرح الطريقة المستخدمة في تنظيف الركائز في الجزء العملي من هذه الأطروحة.

2-4-الأشعة تحت الحمراء وتطبيقاتها:

الأشعة تحت الحمراء Infrared: هي أشعة كهرمغناطيسية لها كل خواص [الضوء] الأساسية التي تتمثل بظواهر الانتشار والانعكاس والانكسار والتداخل والانعراج والاستقطاب.
وقد اكتشفها في عام 1800 الألماني فريدريك ويليام هيرشل Frederick William Herschel عندما تمكن من تحليل الضوء إلى ألوانه الأساسية من خلال موشور زجاجي، فقاس درجة حرارة مكونات الطيف الملون باستخدام مقياس حرارة .thermomètre ولاحظ ازدياداً في درجة الحرارة عند نقل مقياس الحرارة من مجال اللون البنفسجي إلى مجال اللون الأحمر، إذ تبلغ درجة الحرارة القيمة العظمى في الجزء المظلم الواقع وراء الضوء الأحمر، واستنتج وجود إشعاعات غير مرئية لها خواص الإشعاعات المرئية وتقع بعد الطيف الأحمر. إن رؤية صورةٍ أو منظرٍ ما هي إلا نتيجة لإصدار الموجات الكهرمغناطيسية من قبل الأجسام المحيطة وانعكاسها عنها، إلا أن العين البشرية عاجزة عن رؤية جميع هذه الموجات إذ يقتصر مجال رؤية العين على جزء صغير جداً منها تنحصر أطوالها بين (0.4 و 0.8 ميكرومتر) وتسمى الضوء المرئي .ويصل جزء كبير من طاقة الشمس إلى الأرض على شكل أشعة تحت الحمراء، بين الضوء المرئي والموجات المكروية، وأطوال موجاتها أكبر من أطوال موجات الأشعة الحمراء، أي أكبر من 0.73 مكرو متر ولا تتجاوز الـــ1000 مكرومتر . يؤدي امتصاص الأشعة تحت الحمراء وإصدارها دوراً رئيساً في عمليتي التبادل والتنظيم الحراري في جسم الإنسان. ويتعلق هذا الامتصاص والإصدار بالوسط الذي يوجد فيه الإنسان وبالملابس التي يرتديها، فيكون التعرض لجرعة زائدة من هذه الأشعة بالقرب من نار مشتعلة أو بالقرب من أجسام حارة ضاراً، وقد يسبب حروقاً. يقسم مجال طيف الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق: منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة وتنحصر أطوال موجاتها بين 0.7 و3 مكرومتر، ومنطقة الأشعة تحت الحمراء المتوسطة وتنحصر موجاتها بين 3 و25 مكرومتر، ومنطقة الأشعة تحت الحمراء البعيدة التي تتجاوز أطوال موجاتها 25 مكرومتر. ويرتبط هذا التقسيم بتطور كواشف هذه الأشعة وطبيعة المواد الداخلة في صناعتها .

2-4 - 1- مصادر الأشعة تحت الحمراء:

تصدر كل الأجسام التي درجة حرارتها أعلى من درجة حرارة الصفر المطلق، أشعة كهرمغنطيسية، وفي حين تكون موجات الأشعة تحت الحمراء الصادرة عن الأجسام الصلبة والسائلة المسخنة ذات أطياف مستمرة، تصبح هذه الموجات ذات أطياف متقطعة عندما تكون صادرة عن الغازات المسخنة. ويستخدم لتوليد حزم قوية من الأشعة تحت الحمراء القريبة والمتوسطة سلك خاص يدعى سلك نرنست Nernst مصنوع من أكاسيد الزركونيوم zirconium والايتريوم yttrium ومسخن إلى

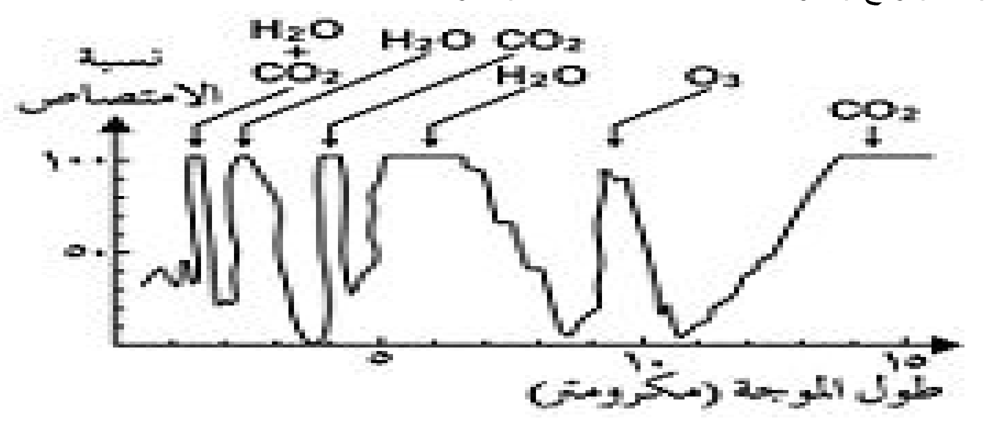
درجة (2000 ° مئوية). ويستخدم لتوليد حزم الأشعة تحت الحمراء البعيدة قوس بخار الزئبق تحت ضغط عال، بين 100 و200 ضغط جوي، ضمن غلاف من الكوارتز .ويستخدم اللهب للحصول على أشعة أقل أو أكثر صفاء، ولكن بموجات غير مستمرة. وأخيراً يستخدم ليزر الأشعة تحت الحمراء للحصول على منبع طاقة مشعّة واقعة ضمن طيف الأشعة تحت الحمراء، وهي الإشعاعات المعروفة بالإشعاعات المترابطة.

<u>*2-4-2*-انتقال الأشعة تحت الحمراء:</u>

وهو يشمل الانتقال في المحيط الجوي والانتقال في المواد البصرية.

1-الانتقال في المحيط الجوي:

يرتبط انتقال الأشعة تحت الحمراء في المحيط الجوي بتركيز الغازات والجزيئات الموجودة فيه، ويتعلق الانتقال بعامل الامتصاص الخاص بكل غاز وبالعوامل الجوية وبدرجة الحرارة والارتفاع، فمثلاً لا يبدي كل من غازي الأكسجين والآزوت، وهما العنصران الأساسيان في الهواء، أي امتصاص لطيف الأشعة تحت الحمراء، في حين يبدي أول أوكسيد الكربون CO وغاز ثاني أوكسيد الكربون CO_2 وغاز الأوزون O_3 وبخار الماء H_2O مناطق امتصاص نوعي، إذ يبدي بخار الماء امتصاصاً قوياً جداً للأشعة تحت الحمراء ذات أطوال الموجات 1.3− 2.75−6 ميكرومتر، ويبدي غاز ثاني أوكسيد الكربون امتصاصاً قوياً للموجات ذات الأطوال 2− 2.7− 4.25− 14 ميكرومتر، أما غاز الأوزون يمتص فقط الموجات ذات الأطوال 9 ميكرومتر كما هو مبين في الشكل (2−4). ومن هذا الشكل تمكن معرفة المناطق الطيفية التي لا تخضع لأي امتصاص ولا تتأثر بالمحيط الجوي، إذ تقع هذه المناطق بالقرب من أطوال الموجات 1.05-1.65- 1.2- ،2 ، ..... - 10 - 3.8 ميكرومتر، ومن هنا تستخدم هذه الحزم في إنارة الأجسام وفي الرؤية الليلية وفي توجيه الأسلحة والقذائف الصاروخية والصواريخ وغيرها من التطبيقات السلمية والحربية .



(2-4): نسبة امتصاص الأشعة تحت الحمراء في المحيط الجوي .

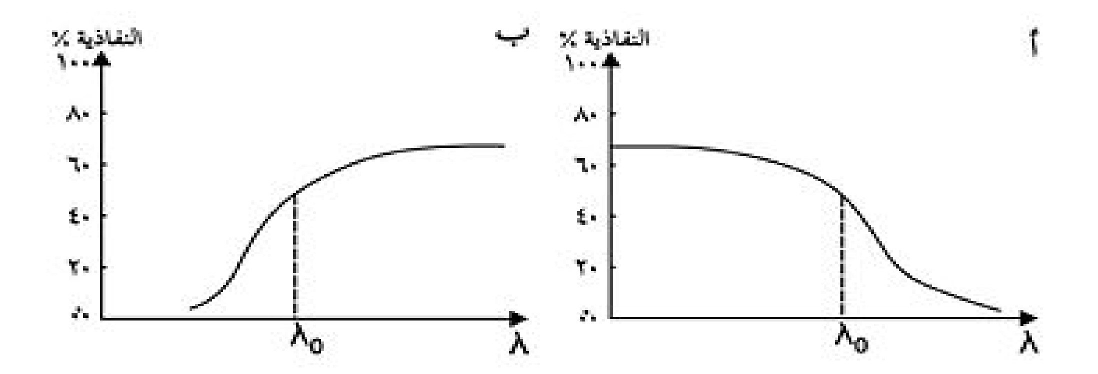
2–الانتقال في المواد البصرية:

هناك الكثير من المواد البصرية optique الشفافة للأشعة تحت الحمراء، إذ يمتلك الزجاج النقي المستعمل في صناعة العدسات منطقة شفافية محدودة، ويسمح فقط بإمرار الموجات التي لا يزيد طولها على 2.8 ميكرومتر، وذلك بسبب وجود الماء فيه. أما الزجاج المسمى «سوفيرل « sovirel والمصنوع من جرمانات الرصاص فهو شفاف حتى أطوال موجات 5 ميكرومتر، وأما زجاج ثلاثي كبريتات الزرنيخ As_2S_3 فهو شفاف للأشعة تحت الحمراء البعيدة، وزجاج كبريت التوتياء ZnS شفاف للأشعة تحت الحمراء ذات أطوال الموجات الكبيرة. وتبدي أنصاف النواقل شفافية خاصة للأشعة تحت الحمراء، فالسيليكون Si شفاف للأشعة التي لا تتجاوز أطوال موجاتها 1.18مكرومتر، والجرمانيوم Ge شفاف حتى أطوال موجات 1.8ميكرومتر، أما خليطة زرنيخ الغاليوم AsGa فهي شفافة من أجل أطوال الموجات الواقعة بين 1-15 ميكرومتر. ويتم استخدام تلك المواد في صناعة المرايا والعدسات الخاصة بالتعامل مع حزم الأشعة تحت الحمراء .

2-4-3-المرشحات المستخدمة في مجال الأشعة تحت الحمراء:

يتم في العادة ترشيح الأشعة تحت الحمراء، أي حذف حزم الأشعة غير المرغوب فيها من الطيف والسماح فقط لحزمة الأشعة الصادرة عن الأجسام المراد كشفها بالمرور والسقوط على الكاشف، ويمكن تمييز نوعان من المرشحات:

1. مرشحات إمرار الأشعة ذات أطوال الموجات القصيرة: وتسمح هذه المرشحات بمرور الأشعة ذات أطوال الموجات التي هي أصغر من طول موجة القطع λ_0 كما هو مبين بالشكل (2-5 –أ) ويتم في العادة صنع هذه المرشحات من المواد المستخدمة في الضوء المرئي نفسها.
2. مرشحات إمرار الأشعة ذات أطوال الموجات الطويلة: الشكل (2–5–ب) وتتيح هذه المرشحات مرور الأشعة ذات أطوال الموجات التي هي أطول من طول موجة القطع λ_0 ، وتصنع هذه المرشحات إما من أنصاف النواقل كالسيلكون والجرمانيوم أو من كبريتيد الرصاص PbS الذي فيه طول موجة القطع يساوي 2.8 ميكرومتر، أو من سيلينيوم الرصاص PbSe الذي فيه طول موجة القطع تساوي 4 ميكرومتر، أو من «أنتيموان الإنديوم InSb « ذي طول موجة القطع فيه 8 ميكرومتر. ويستخدم الكوارتز ذو طول موجة القطع 40 مكرومتر و«البولي إيتلين» ذو طول موجة القطع 50 مكرومتر للحصول على موجات الأشعة تحت الحمراء البعيدة .



الشكل (2−5) مرشحات إمرار الأشعة ذات الموجات القصيرة و الطويلة.

2-4-4−كواشف الأشعة تحت الحمراء:

تقسم كواشف الأشعة تحت الحمراء إلى قسمين الكواشف الحرارية والكواشف الكمومية. الكواشف الحرارية :يقوم مبدأ عملها على تحويل الطاقة الضوئية للأشعة الواردة إلى طاقة حرارية متناسبة مع طاقة الأشعة الواردة، وتمتاز هذه الكواشف بأنها غير اصطفائية ومن أشهر هذه الكواشف مقاييس الطاقة الإشعاعية الحرارية les bolometrès ، وهي شرائط معدنية مرققة، ومن أحدثها مقاييس الطاقة الإشعاعية الحرارية الفائقة الناقلية supra conducteur ، وذلك لاحتوائها على أحد المركبات الفائقة الناقلية كنترات النيوبيوم ذي درجة حرارة الانتشار 14.3 كلفن أو ما يعادل

258.7- درجة مئوية، وهذا يعني أنه عند درجة حرارة 14.3 كلفن وما فوق تتغير الطبيعة التوصيلية لهذا المركب، وينتقل فجأة من حالة مركب ذي ناقلية فائقة للتيار الكهربائي إلى حالة الناقلية الطبيعية، ومن هنا ينحصر عمل هذه الكواشف في درجة حرارة منخفضة جداً، أي أقل من درجة حرارة الانتقال، ويستخدم لتبريدها غازات مميعة كالهليوم. وتمتاز هذه الكواشف بأنها ذات زمن استجابة صغير جداً عند سقوط الأشعة عليها، (في حدود 10^{-3} ثانية). ومن الكواشف الحرارية كذلك الأبيال الحرارية les thermopiles ، ويستند مبدأ عمل هذه الكواشف إلى الظاهرة الكهربائية الحرارية thermo- electrique وذلك باستخدام اتصالات بين معدنين مختلفين كالبزموت Bi و القصدير Sn و البزموت و الأنتيموان Sb .

2-4-5-الكواشف الكمومية:

يستند مبدأ عمل هذه الكواشف إلى مبدأ الإصدار الإلكتروني الضوئي photo émissif أو إلى مبدأ الموصل الضوئي photo conducteur أو مبدأ الكهربائية الضوئية photo voltaique وتمتاز هذه الكواشف بأنها اصطفائية. كواشف الإصدار الإلكتروني الضوئي: تحدث الفوتونات الواردة على

صفيحة إصداراً لإلكتروناتها، ويتناسب عدد الإلكترونات الصادرة مع عدد الفوتونات الواردة. ومن أشهر هذه الكواشف كاشف الفضة المؤكسد والمغطى بطبقة رقيقة من السيزيوم ويعد هذا الكاشف حساساً من أجل أطوال موجات لا تتجاوز الـــ1 مكرومتر وتكون الحساسية هي العظمى من أجل أطوال موجات مقدارها 0.8 ميكرومتر.

1. كواشف الموصل الضوئي:

تحدث الفوتونات الورادة على نصف ناقل انتقالاً للإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة الناقلية، مما يؤدي إلى تغيير في توصيل نصف الناقل. ومن هذه الكواشف ، كاشف كبريتات الثاليوم المتعدد البلورات الحساس لأشعة ذات أطوال الموجات التي هي أصغر من 0.95 مكرومتر، وكاشف كبريتات الرصاص الحساس لأشعة التي لاتتجاوز أطوال موجاتها 2.7 مكرومتر، أما كاشف تيلورايد الرصاص فهو حساس حتى أطوال الموجات 4.5 مكرومتر. ويتم صنع كل كاشف بتقنية خاصة، ويجب في بعض الحالات استخدام أنصاف نواقل من النوع n أو من النوع p والمصنوعة من الجرمانيوم أو السيلكون الوحيد البلورة .

2. الكواشف المستندة إلى مبدأ الكهربائية الضوئية:

تستند هذه الكواشف إلى تولد قوة محركة كهربائية على أطراف الوصلة p-n لنصف ناقل نتيجة لسقوط فوتونات الأشعة عليه .

الفصل الثالث

طريقة المحلول الكيميائي

(C.S.D)

1-3- مقدمة:

توضع المحلول الكيميائي(CSD) وهي معرفة أيضا بتوضع الحمام الكيميائي (CBD) سنستخدم هنا الرمز (CD).

وصفت لأول مرة في عام 1896 واستخدمت منذ ذلك الحين في توضع أفلام للعديد من أنصاف النواقل المختلفة. وهي من الطرق البسيطة المتاحة لهذا الغرض كل ما هو مطلوب هو وعاء لاحتواء المحلول (محلول مائي) مكون عادة من مواد كيميائية قليلة ومعروفة(والركيزة المراد توضع الفيلم عليها). وبعض الأدوات مثل بعض آليات الخلط وحمام مزود بمنظم لدرجة الحرارة لحفظ درجة حرارة التفاعل (التوضع) عند قيمة ثابتة و معينة (الشكل 3−1).

أيضاً على الرغم من بساطة هذه الطريقة فإنه لم يتم استغلالها بالشكل المطلوب ومع ذلك شهدت (CD)نشاط شديد إلى حد ما في الآونة الأخيرة و يرجع إستخدامها بشكل كبير إلى الاستخدام الناجح بشكل ساحق في توضع الطبقات من(PbS) ومواد مماثلة(في الخلايا الكهرضوئية)



الشكل (1-3)   بعض تجهيزات طريقة التوضع من محلول كيميائي (C.S.D).

أول مرجع عام حول هذا الموضوع كان بوساطة [1] (Chopra et al. in 1982)   بعد ذلك بتسع سنوات بوساطة (Lokhande [2]) ونشرت هذه المراجع مع التركيز على وصف التوضع لأنصاف النواقل المختلفة التي رسبت حتى ذلك الحين واستعراض شامل نشر بوساطة (Lincot et al in 1998) .

3-2- تشكل النوى والنمو (NUCLEATION AND GROWTH) :

يحصل تشكل النوى بشكل عام بنمطين :

3-2-1- تشكل النوى المتجانس :

وفقا للانحلالية المأخوذة بعين الاعتبار سوف يحدث الترسيب عندما يتجاوز جداء التراكيز للأيونات السالبة والايونات الموجبة جداء الانحلالية . من وجهة نظر أخرى يحدث تحول الطور عندما تكون الطاقة الحرة للطور الجديد أقل من طاقة الطور البدائي (metastable) .

من ناحية ثانية هناك أمثلة عديدة على تجاوز جداء الشوارد لجداء الانحلالية *Ksp* والذي لا يعطي معلومات عن كيفية تشكيل الجسيمات المترسبة للنوى . يتضمن تشكل النوى عمليات فيزيائية عديدة وسمات ترموديناميكية وحركية يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار .

يحدث تشكل النوى المتجانس وفقاً للتقلبات غير المستقرة الموضعية في المحلول سواء في التراكيز أو في درجة الحرارة أو في أشياء متغيرة أخرى .المرحلة الأولى في النمو هي التصادم بين الشوارد أو الجزيئات المفردة لتشكل حالة بدائية (embryos) (الجنين) هي نوى غير مستقرة بذاتها تجاه إعادة الانحلال .

ينمو الجنين وذلك بتجمع الأصناف المفردة التي تتصادم مع بعضها، والتي يمكن أن تكون شوارد، ذرات أو جزيئات بشكل عام. من اجل تقانة CD ، يبدو أن امتزاز الايونات على هذا الجنين هو الآلية الأكثر احتمالية . ويمكن أن تنمو (التكتلات) أيضا بوساطة التصادمات بين الأجنة ، وهذا يحدث فقط عندما تكون تراكيز (الأجنة) كبيراً.

يمكن إعادة انحلال هذه التجمعات في المحلول قبل أن يتسنى لها فرصة النمو إلى نويات مستقرة. بسبب مساحة السطح الكبيرة و طاقة السطح العالية لتلك النويات الصغيرة فإنها ستكون غير مستقرة من الناحية الترموديناميكية تجاه إعادة الانحلال . ومع ذلك يمكن أن تصبح مستقرة حركياً عند درجات الحرارة المنخفضة التي تزيد عمر شواردها، وهو كاف لنمو الحجم لتكون مستقرة ترموديناميكياً . هذا مبرر لأن الجسيمات الأصغر تستطيع أن تتشكل عند درجات الحرارة الأخفض في تفاعل الترسيب : ينمو التجمع الحرج الفرعي لفترة طويلة باتجاه الجزيئات المستقرة ، بينما عند درجات الحرارة العالية سيعاد انحلالها، مخفضة كثافة النوى. مما يؤدي إلى زيادة حجم الجزيئة حيث يوجد هنا تفاعل النويات.

إن نصف القطر الحرج R_c هو المقياس حيث تجمع (النواة، المركز) له احتمال 50:50 لكل من إعادة الانحلال والنمو إلى نواة مستقرة و هو محدد عن طريق الفارق بين طاقة السطح المطلوبة

لتشكيل الجنين(التكتل).

$$E_S=4\pi R^2\sigma \qquad (1.3)$$

(حيث σ طاقة السطح في واحدة المساحة)

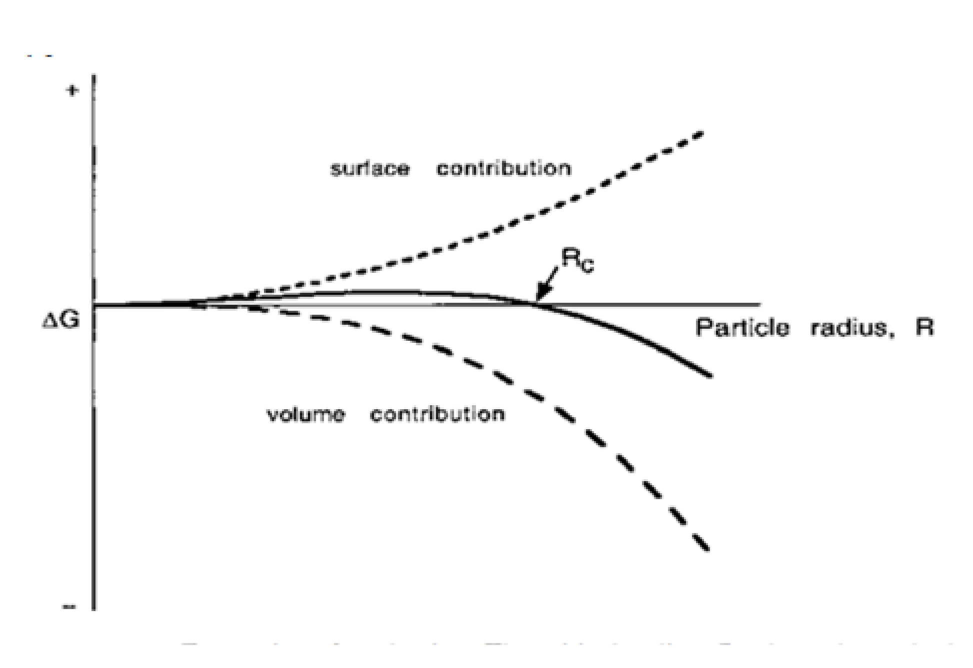
والطاقة المنتشرة عندما تتشكل جزيئه كروية تعطى بالعلاقة :

$$E_v=4\pi R^3 PL /3 \qquad (2.3)$$

هذا التوازن موضح في الشكل (3-2). الحجم المثالي ل R_c حوالي 100 جزيئه – بين 1و 2 نانو متر في قطر الجزيئة . الجزيئات المذابة ، تدمص على التجمع وتغير طاقتها السطحية : لذلك سيعتمد نصف القطر الحرج ليس فقط على المادة الخاصة بطور تشكل النوى ولكن أيضا على طور المحلول .

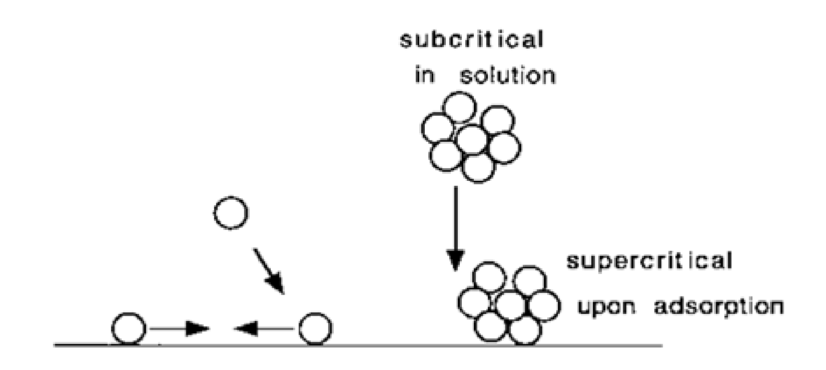
3-2-2 - تشكل النوى اللامتجانس (المختلف العناصر):

في تشكل النوى اللامتجانس ، التجمع الحرج (أو حتى الشوارد المفردة) يمكن أن تدمص على الركيزة .



الشكل (3-2) طاقات النويات .تعلق نصف القطر الحرج R_C بالتوازن بين السطح والحجم للجسيمات النامية

الطاقة المطلوبة لتشكيل الوصلة البينية بين التجمع والركيزة الصلبة هي اقل من الطاقة المطلوبة لتشكيل النوى المتجانس حيث لايوجد مثل هذه الوصلات البينية لذلك تشكل النوى اللامتجانس طريقة فعالة مفضلة على تشكل النوى المتجانس ويمكن أن يحدث عند شروط الإشباع المتوازن مقارنة بالدرجة العالية من فوق الإشباع المطلوبة في اغلب الأحيان لتشكل النوى المتجانس .هذه النوى الحرجة يمكن أن تتشكل إما بالانتشار السطحي أو بجمع المواد من المحلول ، يجب أن يلاحظ بأن النوى الموجودة بشروط تحت حرجة (subcritical) في المحلول يمكن أن تكون فوق حرجة (supercritical) عندما تمتز على الركيزة هذا نتيجة للاتصال المصغر بين النوى والمحلول بالإضافة إلى استقرار النوى المدمصة، كما هو موضح في الشكل (3-3).



الشكل (3-3) مخطط للعملية الحاصلة في تشكل النوى اللامتجانس

وقد لوحظ بأنه حتى الأيونات المفردة يمكن أن تدمص على السطح ، وذلك بالاعتماد على كيميائية سطح الركيزة، يمكن أن تكون الايونات المفردة أو أنواع جزيئات في الواقع أساس كيميائي (chemisorbed)، مكونة نوى للتفاعل ولنمو آخر .

تشكل النوى المتجانس النقي وهو الأقل انتشاراً، وذلك نظرا إلى السهولة الكبيرة لتشكل النوى على الوجه المتماسك من التجانس ، ستعمل أي مادة صلبة في المحلول كركيزة لتشكل النوى ، من الصعب تحضير المحاليل بدون بعض الأطوار الصلبة (عادة الغبار – الجسيمات) – فالترشيح ضروري للحصول على محاليل خالية من الجزيئات .

3-2-3 - النمو البلوري :

هناك عدة طرق لزيادة حجم النوى المتشكلة.منها استمرار عملية نمو التجمع التي نوقشت سابقاً . النمو البلوري لهذا النوع يمكن اعتباره عملية تجميع ذاتية .

وهكذا بالنسبة إلى PbS إما Pb^{+2} أو S^{-2} سوف تمتز و بما أن البلورة ، تتكون من وجوه مختلفة ، فإن خواص الامتزاز لكل واحد ستكون مختلفة. وبالتالي كلا النوعين من الشوارد يمكن أن تمتز على أية بلورة أحادية.

مرحلة النمو التالية ستكون بعد ذلك امتزاز الشاردة المشحونة بشحنة معاكسة لتعطي جزيئه PbS إضافية. هذه العملية يمكن أن تستمر حتى تستهلك كل الشوارد من أي نوع، كما يمكن أن يستمر النمو ولكن بتوجهات هندسية مختلفة مسببة ثنائية أو بلورات ثنائية التبلور....الخ . الآلية الأخرى للنمو البلوري معروفة بنمو اوستوالد (Ostwald). إذا كانت النواة الصغيرة أو التجمع قريبة من بلورة اكبر، والايونات المشكلة بانحلال (جزئي) لبلورة أصغر، اقل استقرار فيمكن أن تندمج في البلورة الأكبر. (ستنحل وتتلاشى وستختفي في آخر الأمر). **النتيجة هي أن البلورات الأكبر تنمو على حساب البلورات الأصغر.**

إذا كان تركيز الجزيئات عالي بما فيه الكفاية عندها احتمالية التصادمات بين الجزيئات سوف تصبح عالية. مما يؤدي إما إلى تجمع أو إتحاد.

لقوى فاندر فالس تأثير في النمو البلوري فعندما تقترب جزيئتان من بعضهما البعض، فإن قوى فاندر فالس الجاذبة بينهما سوف تسبب التصاقهما مع بعضهما .هذا يمكن أن يستمر حتى الجزيئة الكبيرة (كبيرة مقارنة بحجم الجزيئة الأصلي) بما فيها الجزيئات المستقلة التي شكلت الشكل (a-4-3) . عملية التجمع هذه والجزيئة الكبيرة الناتجة تدعى بالتكتل (aggregate).

تكون خواص التكتل مشابهة لخواص الجزيئات المفردة بشكل من الأشكال (مثل اتساع قمة الأشعة السينية، تأثيرات الحجم الكوانتية) ومختلفة جداً في بعض الخواص الأخرى (مثل تبعثر الضوء، الترسيب).

(A) Aggregation

(B) Coalescence

الشكل (3-4)مخطط لعمليتي التكتل (A) والالتحام (B).

في التكتل هناك حدود للحبيبات بين البلورات المفردة .

إذا كانت درجة الحرارة عالية بما فيه الكفاية لتسمح بالانتشار الملحوظ لذرات البلورة ، سيحدث انتشار سطحي كلما جمعت جزيئتان (أو أكثر)، وبالتالي هذا الالتحام (*coalescence*) يستمر حتى جزيئة كبيرة واحدة مشكلة من جزيئتين أصليتين أو أكثر الشكل (3-4-B).

4.2.3- توزع حجم الجزيئة :

إذا حدث النمو وتشكلت النوى بشكل منفصل (أي يحدث تشكل النواة في وقت قصير جدا، بينما يحدث النمو خلال وقت أطول بكثير). عندها يكون توزع الحجم ضيقا لأن كل النوى الأصلية يجب أن تكون من نفس الحجم ونفس معدل النمو.

ويمكن أن يكون توزع الحجم عريضاً ، وذلك عندما يحدث تشكل النوى والنمو في آن واحد . إن تشكل النوى المتجانس يتطلب عادة محلول فوق مشبع، بينما النمو يمكن أن يحدث بالقرب من تركيز الإشباع. لذلك تشكل النوى السريع يمكن أن يحدث إذا كان الوصول إلى فرط التشبع سريعاً. يخفض تشكل النوى التركيز إلى اقل من التركيز المطلوب ليحدث تشكل نوى إضافية. **في طريقة المحلول الكيميائي CD حيث يكون التفاعل بطئ ، سيحدث تشكل النوى دائما معاً مسببة توزع حجم عريض نسبياً** ،هذا متوقع في تشكل النوى اللا متجانس على الركيزة . أما من اجل تشكل النوى المتجانس كان تشكل النوى والنمو يبقى منفصلاً حيث يحدث بشكل سريع في المحلول . لكن التحويل إلى المركب النهائي هو عملية بطيئة.

3.3- القوى بين الجزيئات وبين الجزيئات والسطوح :

إن تشكل الجزيئات النانومترية ، سواء في مرحلة مبكرة من النمو أو بعد فترة يعتمد على القوى بين الجزيئات المفردة وبين الجزيئات والسطوح الصلبة في المحلول. ستتحدد حالة الجزيئات النهائية عندما تقترب الجزيئات من بعضها البعض بوساطة النقل في المحلول العائد إلى حركة بروانية (Brownian) ،الانتقال ، أو تراكم الراسب ، عندما تتراص بما يكفي. فإذا كانت القوى المسيطرة تسبب ابتعاد احد الجزيئين عن الآخر, ستبقى الجزيئات منفصلة في الشكل الغروي. وإذا كانت جاذبة، ستتجمع الجزيئات وتترسب في آخر الأمر. بالإضافة إلى أنها ربما تدمص على سطح صلب (على الركيزة أو جدران الوعاء الذي نفذ فيه التفاعل).

وبالتالي في عملية التوضع الكيميائي (CD) تكون قوى التجاذب بين السطح والجزيئة وبين الجزيئة والجزيئة ضرورية لتشكيل الفيلم. في كل مراحل عملية التوضع الكيميائي CD ، فإن التصاقية الفيلم إلى الركيزة غير مفهومة (بعض الجزيئات تلتصق بالركيزة بشكل خاص وبعضها الآخر لا ؟).

لفهم ظواهر الالتصاق الغامضة هذه فيما يتعلق بطريقة التوضع الكيميائية CD . سنقوم بشرح القوى المختلفة بما فيها القوة التي تسبب تباعد جسيمين عن بعضهما بالإضافة إلى قوة الجذب اللازمة المؤثرة في الجزيئات . وسنبدأ بالقوى الأكثر تأثيراً.

1.3.3 - قوى فاندر فالس :

وتمثل التأثير المتبادل الرئيسي الذي يحدد التصاقية الجزيئات إلى بعضها البعض (إذا لم يكن هناك تفاعل كيميائي معين) وإلى الركيزة أيضاً. سواء كانت ذرات، جزيئات، عناقيد، مشحونة أو غير مشحونة. تكون الجاذبية بسبب التأثير المتبادل ثنائي قطب محرض بين الجزيئات. تنشأ ثنائيات الأقطاب من التذبذبات في كثافة الإلكترون حول لب الشاردة مؤدياً إلى التغيرات المؤقتة في توزيع كثافة الشحنة . ثنائي القطب المؤقت هذا يحث ثنائي قطب آخر مقابل له ومعاكس في جزيئه أخرى مؤدياً إلى التجاذب. كل ثنائيات الأقطاب العابرة (المؤقتة) في الجسيمات الموجهة عشوائياً ستلغي بعضها بعضا ويبلغ معدلها الصفر. هذا هو الحال بالفعل بالنسبة لمجموعة الجسيمات ، مثل هذه الترجحات في الشحنة هي خاصة شهيرة للمادة وتحدث حتى في المادة غير المستقطبة بشكل تام . إذا كان هناك ثنائي قطب دائم في (البعض من) جزيئات التفاعل ، فإنها تساهم في تأثير فاندر فالس. بالنسبة للجسيمات غير القطبية (تماماً) ، يكون التفاعل معروف بإسم London ، أو تبدد الطاقة .

يتناسب تأثير فاندر فالس بين الذرات أو الجزيئات مع مقلوب القوة السادسة للمسافة ، d ، بينها .

$$E \propto -1/d^{6} \tag{3.3}$$

(تبين الإشارة السالبة بأن التأثير المتبادل أو القوة تجاذبية). من أجل الأجسام الماكروسكوبية (هذا يتضمن الأجسام الميكروسكوبية و النانو سكوبية nanoscopic) ، يكون هذا التأثير المتبادل قصير المدى إلى حد بعيد وتأثير المسافة يتغير مع كل من هندسة أجسام التفاعل و مع المسافة الفاصلة بين هذه الأجسام. تؤخذ التفاعلات بين كل الأجسام المختلفة بالاعتبار بالنسبة للأجسام الماكروسكوبية.

الجدول 1.3: طاقات التفاعل وقوى التجاذب بين جسمين حسب شكليهما.

Geometry	Energy	Force
	$-\frac{16Ar_1^3r_2^3}{9d^6}$	$-\frac{32Ar_1^3r_2^3}{3d^7}$
	$-\frac{16Ar^6}{9d^6}$	$-\frac{32Ar^6}{3d^7}$
	$-\frac{Ar_1r_2}{6(r_1+r_2)d}$	$-\frac{Ar_1r_2}{6(r_1+r_2)d^2}$
	$-\frac{Ar}{12d}$	$-\frac{Ar}{12d^2}$
	$-\frac{2Ar^3}{9d^3}$	$-\frac{2Ar^3}{3d^4}$
	$-\frac{Ar}{6d}$	$-\frac{Ar}{6d^2}$

*A هو ثابت Hamaker ، (r_1,r_2) r نصف قطر الجسيمات الكروية و d هي المسافة بين سطوح الجسمين . **ملاحظة:** بأن الجسيمات الكبيرة ستتفاعل بقوة اكبر (أفلام أكثر التصاقا).*

الجدول 1.3 يظهر قيم تفاعلات مختلفة بالنسبة لهندسات مختلفة للجسمين المتفاعلين مرتبطة بطريقة التوضع الكيميائي CD .يمكن أن تقسم هذه إلى تجاذب جزيئة – جزيئة (تشكيل ونمو التجمعات) وتفاعل جزيئه – سطح مستو (أي الركيزة).

مقياسان للمسافة المختلفة معروضان ، إذا كان الانفصال اكبر أو اصغر من نصف قطر الجسم إلى حد كبير . سيكون هناك انفصال متوسط بشكل واضح حيث الانفصال ونصف القطر قابلان للمقارنة، مع اعتماد التوسط على الانفصال.الحالات التي يكون فيها الجسمان الكرويان متماثلين أو من حجمين مختلفين لكلا الحالتين علاقة بطريقة التوضع من المحلول الكيميائي CD، حيث سيحدث تجمع أولي بين المواد الغروية وبنفس الأبعاد تقريباً ولكن يمكن إن يحدث تفاعل آخر بين جريئتين من حجوم مختلفة جدا .

ثابت Hamaker ، A ، هو مقياس للتفاعل ويعتمد على مادة الجزيئة بالإضافة إلى أنه يعتمد على الوسط المحيط . يكون للذرات الثقيلة التي تكون عموما أكثر استقطابا (بمعنى أن توزع الالكترونات يمكن أن يكون مضطربا بسهولة اكبر) أهمية أكبر من الذرات الأخف وبالتالي تأثير التجاذب يكون أكبر.

تمتلك A وحدات الطاقة و قيمها التي تتغير نموذجيا من عدة مرات من الطاقة الحرارية /KT/ ، إلى عدة عشرات المرات من // KT في الهواء أو في الفراغ و تتطلب نموذجيا حجم اقل في الوسط السائل.

يحدث تطابق (ارتباط) بين اهتزازات الجزيئة الواحدة و ثنائي القطب المستحث في التحللات الأخرى (التفسخات) في المسافات الكبيرة بين الجزيئات. هذا يحدث عندما يمكن مقارنة الزمن المأخوذ بالنسبة للتفاعل بالمقياس النموذجي لإهتزازات الإلكترون، أي تردد البلازما . يتراوح تردد البلازما نموذجيا من eV (10) إلى اقل من 2 eV (قريب إلى العديد من العوازل السابقة والى المعادن الأخيرة) التي تقابل مقياس الأطوال بين 600 و 100 نانومتر (nm) . في مقياس المسافة هذا تدعى قوى فاندرفالس بالقوى المثبطة (*retarded forces*)، يختلف التجاذب عند هذه المسافة بالمقارنة مع مقلوب القوة السابعة للمسافة بسبب الزمن المقدر المطلوب لإرسال حقل ثنائي الأقطاب الكهرطيسي لتصل إلى استقبال النوع .

هذه العلاقات المختلفة بين القوة وانفصال الجزيئة تقتضي ضمناً بأن قوة التجاذب بين الجزيئات لانهائية.في الواقع القوى القصيرة المدى الأخرى ستعدل هذه العلاقة عندما (r) تكون صغيرة جدا،

بشكل خاص التنافر من تداخل المدارات الذرية.ستكون جاذبية فاندر فالس بعد ذلك متوازنة بسبب تنافر التداخل هذا . ستصبح جاذبية فاندر فالس قوية بما فيه الكفاية لتمسك الجزيئات يبعضها بقوة إلى حد ما عند المسافات القصيرة هذه ، (بضعة أعشار من النانو متر) ،. هذا التوازن بين قوى فاندر فالس للتجاذب وقوى تنافر التداخل موضحة في المخطط (الشكل 4.4) حيث أن تفاعل التنافر شديد الانحدار عند المسافات الذرية هي عائدة إلى تنافر التداخل .

التصاق الجزيئة يحدث عندما تكون المسافة بين الأجسام بقدر المسافة الذرية . من الجدول 1.3 ، القوة بين مجال نصف القطر (r) وسطح مستو بتقريب مقبول هي :

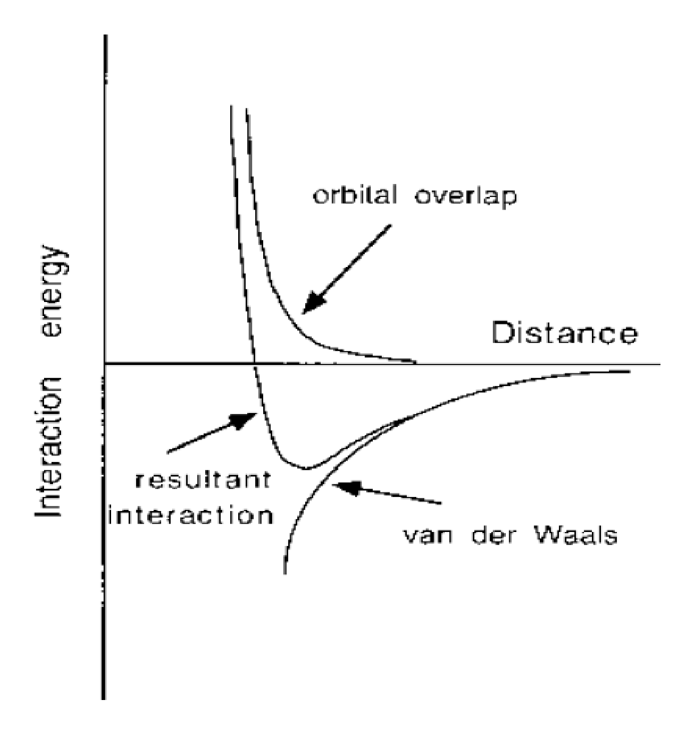
$$-A^* r \ / 6d^2 \tag{4.3}$$

عند الاتصال المباشر d هي المسافة الذرية . لأنه مصمت حيث قوة فاندر فالس مسيطرة ، العمل الضروري لفصل مجال مجموعتين من التلامس المباشر إلى اللانهاية يعطى بالعلاقة:

$$A \quad / \ 12 \ \pi z^2 \tag{5.3}$$

حيثzهي المسافة الذرية [تعادل d في المعادلة (4.3) عند التلامس المباشر] . هذه الطاقة اللازمة لإحداث سطحين جديدين ، أي 2γ ، حيث γ طاقة سطح الجسم الصلب ، لذا .

$$\gamma = A/24\pi z^2 \tag{6.3}$$



الشكل (3–5) طاقة التأثير الناتجة بين جزيئتين مع تأثيرات تجاذب فاندر فالس و تأثيرات تنافر تداخل الإلكترون .

بتبديل العلاقة (6.3) في العلاقة (4.3) تعطى قوة الالتصاق عند التلامس المباشر بالارتباط مع طاقة السطح .

$$F=4\pi r\gamma \qquad (7.3)$$

هذه العلاقة تبسط بشكل واضح جدا ، بالاعتماد على عدد من التقريبات ، مثل صحة استعمال ثابت Hamaker عند مثل هذه المسافات القريبة وأن تكون الجزيئة والسطح من نفس المادة .أيضا العلاقة بين القوة السطحية وقوى فاندر فالس لا تستمر من اجل الكثير من المواد الصلبة ، بشكل خاص من أجل المعادن ، حيث تكون الروابط المعدنية هامة. مع هذا إذا أخذت للإشارة للقوى التي تربط الجزيئات يبعضها وبالسطح ، انه يعطي تحسس لهذه القوة .

2.3.3- القوى الكهربائية :

يوجد هناك في أغلب الحالات انفصال شحنة عند حدود الوجه (طبقة مضاعفة من الشحنات الكهربائية) من اجل الجسيمات الصلبة المنتشرة في الوسط السائل. إحدى العمليات الأكثر شيوعا التي تسبب هذه الطبقة المضاعفة هي ادمصاص صنف مشحون في الوصلة السطح بسائل . آلية أخرى

لتشكيل مكان مشحون – سطحي هي عزل (انفصال) السطح . مثل حالة أكاسيد المعادن في الماء حيث يمكن أن يفصل الماء عند سطح الأكسيد كما يلي :

$$M—O + H_2O \rightleftharpoons MOH^+ + OH^- \qquad M—O + H_2O \rightleftharpoons MO—OH^- + H^+ \tag{8.3}$$

إن ترك السطح مشحون ايجابيا أو سلبيا في مثل هذا التفاعل، سيكون تابع لقيمةPH.هناك إمكانية أخرى لتشكيل (أو لتغيير) الطبقة المضاعفة تكون بتراكم نوع واحد من الشحنة. يمكن أن يحدث بإشابة الجسم الصلب بايونات ذات تكافؤ مختلف (مثال In^{+3} في CdS)، أو بوساطة الإضاءة مع إضاءة فجوة طاقة – أعلى . في الحالة الأولى الإلكترون المانح (In^{+3}) غير متحرك ، بينما الإلكترون الممنوح متحرك : إذا انتقل الإلكترون إلى السائل ثم إلى الصلب سيصبح عندها الصلب مشحون ايجابيا . نفس الشيء بالنسبة للجسم الصلب المضاء حيث يحدث تشكل إلكترون/ثقب،إذا كان احد الشحنات محقونة في السائل بشكل مميز. حتى في حال غياب حقن الشحنة في السائل ، فإن شحنات متوضعة (مصائد) ستؤثر على الطبقة المضاعفة إذا انتقلت delocalized (نسبياً) الشحنة المعاكسة على الجسيمة (الجزيئة). الطبقة المضاعفة تقترب من سطح – المانحة المتمركزة . ستكون مختلفة عن تلك النهاية للجزيئة . مثل هذا التأثر على الأغلب لن يكون مهم في الجزيئات الكبيرة ،حيث مثل هذه التقلبات يمكن أن تسوى خارجاً.

على أية حال ،يمكن وجود هذا التأثير من أجل الجزيئات الصغيرة. حتى من أجل جزيئة stoichiometric مثالية ونقية، الطبقة المضاعفة ليس من الضروري أن تكون متجانسة حول الجزيئة. على سبيل المثال ، جزيئة CdS ستتكون من وجوه بلورية مختلفة . على نحو لافت (بشكل خاص)، الوجوه القطبية المعاكسة، تشمل ذرات Cd أو S فقط ، ويكون من المتوقع أن تمتلك طبقات مضاعفة مختلفة .على نحو طارئ ، هذه الوجوه القطبية ربما تكون هناك إمكانية بأن تجذب وجوه قطبية أخرى ذات استقطابية معاكسة وتنفر تلك التي لها نفس الاستقطابية . مثل هذا التأثير سيؤدي إلى تشكيل بعض من التجميع الذاتي .على أية حال ، أي تأثير من هذه الطبيعة سيكون أصغر بكثير (إذا وجدت تقريبا) في المحلول مقارنة بالفراغ أو الهواء ، بسبب ادمصاص الأيونات من المحلول إلى الوجوه القطبية ، التي ستميل إلى تحييد هذا التأثير . الشحنة عند السطح الصلب (بما فيه أي صنف مدمص) ستكون متوازنة بالشحنات المعاكسة في الإلكتروليت electrolyte (السائل المنحل بالكهرباء) : الطبقة المضاعفة ككل تكون متعادلة كهربائيا . تبقى الشحنات المعاكسة بجوار

السطح – الشحنة المدمصة ، لكن بسبب الحركة الحرارية ، لا تتكدس في السطح لكن تتحرك بانتشار صغير أو كبير سيطوق الجزيئة .

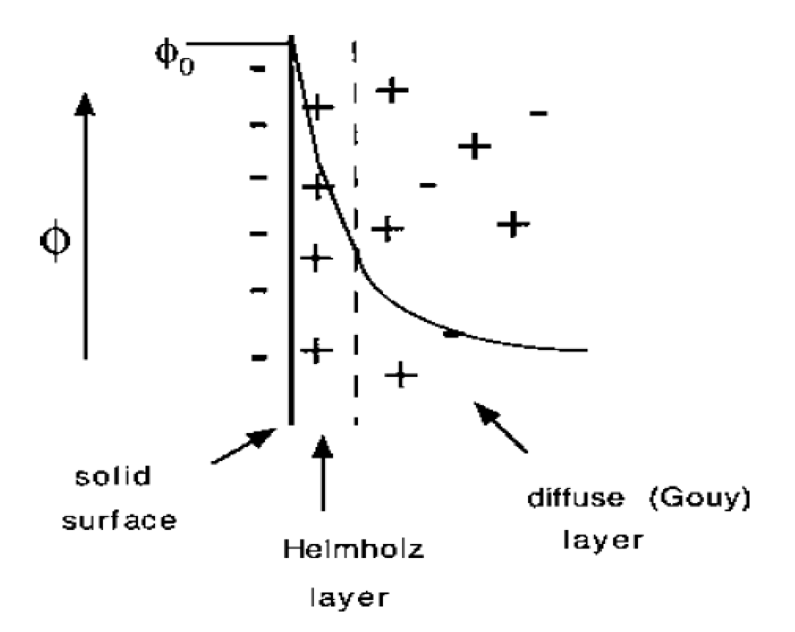
نطاق هذه الطبقة من الشحنة المعاكسة ستمتد إلى المحلول ، تعتمد كيفية الانتشار على تركيز النوع المشحون في المحلول . هذا يعطي طول حاجز ترشيح (screening) المحلول . إن طول حاجز الترشيح مماثل لعرض طبقة فضاء (مكان) الشحنة في نصف الناقل . بنفس الطريقة ، طول الحجب (screening length) ، K ، تابع للجذر التربيعي لتركيز الشحنة (ايوني)

$$\kappa = \left(\frac{2e^2 z^2 n}{\varepsilon\varepsilon^0 kT}\right)^{1/2} \tag{9.3}$$

حيث z شحنة الأيون ، n تركيز الايون ، ε_0 هي سماحية الفراغ ، ε ثابت العزل الكهربائي للمادة. (ثابت العزل الكهربائي يؤخذ عادة كثابت. يجب أن يشار إليه على كل حال ، تتناقص قيمة ε مع حجم الجزيئة من أجل الجزيئات النانوية عدة نانو مترات أو أقل ، على افتراض أن الجزيئات التي في الوسط لها ثابت عزل اصغر من الجزيئات نفسها ، فرضية ممكنة من اجل أغراضنا . وهذا التأثير معالج بشئ من التفصيل من قبل (Lannoo et al) [24]). سماكة طبقة الانتشار هذه (أيضا المعروفة بطبقة جوي Gouy) تكون معاكسة ل K ، بمعنى آخر ، هبوط الجهد خلال طبقة الانتشار $\emptyset_d$، ستتضمحل إلى $e / \emptyset_d$ (حيث e في هذه الحالة هو تابع الأس الطبيعي ،2.817) أعلى مسافة K^{-1}.

يظهر (الشكل 3–6) تمثيل تخطيطي للطبقة المضاعفة عند السطح البيني المستوي صلب – سائل. هبوط الجهد(تابع العمل) خلال طبقة Helmholz يبدو كأنه خطي (بوجود ادمصاص معين ، لن يكون خطي تماماً).

من أجل المحاليل المركزة (< 0.1 مول) تكون طبقة الانتشار نانومتر أو اقل ، بينما من أجل المحاليل المخففة فإن هذه الطبقة قد تكون عشرات أو حتى مئات النانو متر .



الشكل(3−6) مخطط توضيحي للطبقة المضاعفة الكهربائية عند السطح البيني صلب –سائل

الأهمية الحاسمة للطبقة المضاعفة عندما تقابل (تتصل) بالجزيئات الغروية المنفصلة في محلول تكون بسبب التنافر من جزيئة واحدة بأخرى . بينما تكون الجزيئات عموماً متعادلة لأن الطبقة المنتشرة يمكن أن تمتد إلى المحلول ، الشحنة غير المتوازنة في طبقة الانتشار لاختبار جزيئة واحدة تتنافر مع تلك التي من الجزيئة الأخرى .

من قانون كولون في الكهرباء الساكنة ، تعطى القوة بين جسمين متساويين (في الشحنة وفي الإشارة بالعلاقة :

$$F=q_1.q_2/4\pi\varepsilon\varepsilon_0 \qquad (10.3)$$

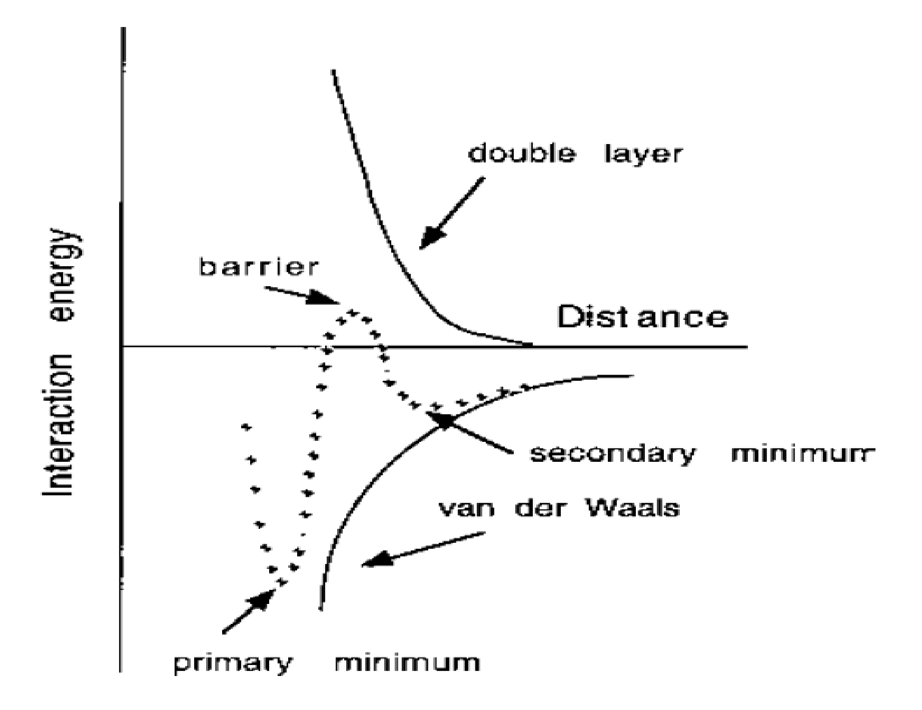
حيث F هي القوة المؤثرة بين الشحنتين ، q_1, q_2، المفصولتين بالمسافة d . بسبب وجود طبقة الانتشار ، على كل حال ، قوى التنافر بين الجسيمتين تعتمد بقوة غلى طول الحجب ،K ، وتكون متناسبة تقريبا مع ((EXP(−Kd قوة التنافر بين المواد الغروية والتي تتناقص أسياً مع المسافة).

في طريقة المحلول الكيميائي (CD) (تقريباً 0.1 مول أو تراكيز كلية أكثر) ، تكون طبقة الانتشار حوالي (1nm) أو أقل من ذلك . طبقة الانتشار تحجب شحنات السطح وتسمح للجسيمات المشحونة المماثلة بالاقتراب من بعضها البعض إلى حد كبير حيث تسيطر قوى فاندر فالس في التجاذب ، مسببة تجمع . هذا هو الأساس لتوضع طبقة من الملح في المادة الغروية ، إضافة

الكتروليت قوي إلى المادة الغروية يقلل سمك طبقة الانتشار ، الذي يسمح باقتراب الجزيئات من بعضها البعض وتجميع وترسيب نهائي .

المنافسة بين تجاذب فاندر فالس وقوى التنافر الكهربائي ومساهمة هذه المنافسة في استقرار المادة الغروية معروفة بنظرية (DLVO) نسبة إلى العلماء الذين طوروا التحليل النظري للتفاعل العام (Derjaguin . Landau, Verwey, and Overbeek) التفاعل الناتج موضح في (الشكل 3–7) من اجل الكتروليت مخفف، هناك حاجز كبير نسبياً (مانع) للتجمع حيث تنافر الطبقة المضاعفة يسيطر على التفاعل إلى المدى الأعظم وتنزل الجسيمات المتفاعلة إلى الحد الأدنى الثانوي (secondary minimum). هذه النقطة تكون مستقرة حركياً تجاه التجمع . بتزايد تركيز الإلكتروليت الحاجز يصبح اصغر ويختفي في النهاية، الجسيمات الناتجة تصبح محصورة في الحد الأدنى البدائي أي أنها تتجمع .

من الجدير ملاحظة بأن القوة الكهربائية يمكن أن تكون تجاذبية أو تنافرية ، اعتمادا على إشارة الشحنتين .من أجل الحالة التي يكون فيها المادة الغروية من صنف واحد في المحلول ، ستكون تنافرية ، حيث تكون كل الجزيئات لها نفس الشحنة . أيضا نوعين من المادة الغروية مختلفين بشحنة متعاكسة من المحتمل أن تكون موجودة في محلول التوضع ، إما لأن عملية التوضع الكيميائي CD تتضمن تحويل احد الأنواع إلى الآخر، (مثال على ذلك ، هيدروكسيد معدني ، وهالوجين معدن) أو لأن نوعين أو اكثر من الأيونات الموجبة مختلفة ، أو حتى اختلاف حالات التكافؤ لنفس الأيون الموجب ، تكون موجودة .



الشكل (3–7) تأثيرات DLVO المتبادلة تظهر علم الطاقة للجسيمات الغروية كمقارنة بين تنافر الطبقة المضاعفة الكهربائية وجاذبية فاندر فالس .

وهناك تأثير لقوى و عوامل أخرى تكون أقل تأثير هي الانتروبية و قوى قصيرة المدى أخرى.

4.3 –التعريف بطريقة التوضع الكيميائية:

طريقة التوضع (CD) ليست طريقة جديدة [25] في عام 1884 ،أفادت ايمرسون – رينولدز ترسب أفلام من PbS من تفاعل بين الثيوريا (thiocarbamide) مع طرطرات الرصاص القلوية حيث يرتبط كبريت المعدن بقوة كطبقة براقة على جانبي الوعاء[26]

تشير طريقة التوضع الكيميائية إلى ترسيب أفلام على ركيزة صلبة من تفاعل يحدث في محلول (غالبا يكون مائي) وعلى الرغم من انه يمكن أن تحدث هذه الطريقة في المحاليل القلوية والحمضية فإننا سوف نقوم بذلك في المحاليل القلوية من اجل توضع السلينيد باستخدام كبريت السلينيوم والتي تكون غير مستقرة في المحلول الحمضي (مع العلم أن المادة التي يشكل منها الهالوجين يجب أن لاتكون مستقرة كثيرا تحت كل الظروف , وإلا فإنها لن تعمل . وبالتالي لمنع (قدر الإمكان) ترسيب هيدروكسيدات المعادن في محلول التوضع , حيث يجب أن تكون ايونات المعادن معقدة.

وهناك مجموعة واسعة جدا من الوسطاء المعقدة متاحة , والأكثر استخداما هو المتوسط في قوة التعقيد – ليس ضعيفا بحيث يمنع ترسيب الهيدروكسيد، وليس قويا جدا حتى لا يمنع ترسيب الفيلم المطلوب.

وتتصف هذه الطريقة بشكل عام بعدة خصائص نذكر منها :

1. يمكن استخدام مجموعة واسعة من الركائز مثلا الخزف والحديد والنحاس الأصفر والزجاج حيث استخدمنا الزجاج في هذا البحث .
2. إن المواد المترسبة شديدة الالتصاق بالركائز وقدرتها الكبيرة على تحمل الاحتكاك والمعالجة.
3. إن تقنية (CD) لا تزال التقنية الرئيسية المستخدمة في صناعة كواشف الأشعة تحت الحمراء(PbS ,PbSe) تبخير الفراغ هي الوحيدة المنافسة لهذه الطريقة .[27,28]
4. طريقة بسيطة وسهلة و لا تتطلب أجهزة معقدة والأفلام الناتجة ذات نوعية وجودة جيدة.
5. وهناك سبب آخر للاهتمام بهذه الطريقة يرجع ذلك إلى حقيقة أن البلورات صغيرة جدا في أغلب الأفلام المتوضعة بوساطة, CD ونظرا للاهتمام الحالي بالجزيئات النانوية, لذلك فان طريقة CD هي طريقة ممتازة لتوضع أفلام البلورات النانومترية.
6. كما أن طريقة التوضع الكيميائية تركز كتقنية على تشكيل الطلاءات الشمسية المضبوطة , التي تستخدم على النوافذ في الطقس الحار وهي عملية تمتاز بميزات مثالية من الهدوء ونفوذ الضوء العالي لتوفير إضاءة كافية وفي نفس الوقت انعكاس الأشعة تحت الحمراء للتقليل من الحرارة الناجمة عن الطاقة الشمسية وهي مناسبة لتحضير هذه الطلاءات على مساحات كبيرة من الزجاج.

1.4.3 - المواد التي يمكن أن ترسب باستخدام(CD):

من حيث المبدأ فإن (CD) يمكن أن تستخدم في ترسيب جميع المركبات التي تتوفر فيها المتطلبات الأربعة التالية:

- يمكن الحصول على المركب بترسيب بسيط. هذا بشكل عام مع أنه ليس على سبيل الحصر, يشار إلى أن تحضير المركب وفق نسب التكافؤ يكون بالتفاعل الأيوني.
- يجب أن يكون المركب غير قابل للذوبان(نسبياً) ويفضل أن يكون بنسبة كبيرة (في المحلول المستخدم) ماعدا في حالات قليلة جدا, هنا المحل هو الماء.
- ينبغي أن يكون المركب مستقر كيميائيا في المحلول ثابت.
- إذا كانت خطوات التفاعل تعطي الأيونات(ANION) الحرة, عندئذ يجب أن تولد ببطئ (نسبيا) لمنع الترسيب المفاجئ للمحلول.(وإذا كان التفاعل من نوع التحليل المعقد فإن مركب المعدن يجب أن يحصل ببطئ نسبيا بشكل مشابه.

بالطبع هنا كعوامل أخرى محددة يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار لاسيما إذا كان المركب سيشكل فيلم سريع الالتصاق على الركيزة أم لا.

لفترة طويلة كانت CD محددة بشكل أساسي لأفلام. PbS,PbSe و أودعت مجموعة من المواد بوساطة CD ثم توسعت هذه المجموعة ولا سيما في عام 1980 لتشمل كبريتيد وسيلينيد بعض المعادن .

وفي الجدول التالي بعض المركبات التي يمكن ترسيبها بوساطة(CD)

Sulphides	Selenides	Oxides
Ag_2S	Ag_2Se	Ag_2O/AgO]
As_2S_3		
Bi_2S_3	Bi_2Se_3	
CdS	CdSe	CdO
CoS	CoSe	CoO
CuxS	CuxSe	Cu_2O
		FeO(OH)
		Fe_2O_3
		Fe_3O_4
HgS	HgSe	
In_2S_3		In_2O_3
MnS [81–83] [86,87]		MnO_2 [84, 8 Mo-S Mo-Se [86-88]
NiS	NiSe	NiO
PbS	PbSe	PbO_2
Sb_2S_3	Sb_2Se_3	Sb_2O_3
SnS (also Sn2S3)	SnSe	
SnS_2		SnO_2
		TiO_2
TlS [114]	TlSe	Tl_2O_3
ZnS	ZnSe	ZnO

الجدول3-2 توضع أنصاف نواقل ثنائية بوساطة(CD)

3-4-2 تحضير الهالوجينات :

- **الكبرتيد:**

الثيوريا, ($sc(NH_2)_2$) نظير الكبريت من اليوريا, هو المستخدم الأكثر شيوعا لنظائر الكبريت وهناك عدد من الطرق الممكنة لتحلل الثيوريا في المحلول المائي) وهو يستخدم دائما في المحاليل القلوية .(ربما الأكثر أهمية هو:

$$SC(NH_2)_2 + OH^- \leftrightarrow HS^- + CN_2H_2 + H_2O \qquad (11.3)$$

الذي يولد ايون(الكبريتيد) السياناميد يمكن أن يتحلل أيضا , في الواقع المحاليل المائية من الثيوريا غير مستقرة بشكل كافي , وجود الشوارد الموجبة يمكن أن يرسب الكبريتيد غير القابل للذوبان الذي هو ضروري للتحلل ليتقدم بمعدل معقول .

وهذا يعني أن التفاعل(11.3) هو في الواقع متوازن: ايونات الفلز تزيل ايونات الكبريتيد الذي يحرك التوازن بإستمرار إلى اليمين.

الثيو اسيت اميد ($H_3C.C(S)NH_2$) هو يستخدم عادة في ال (CD الذي لديه ميزة مقارنة بالثيوريا وهي انه يمكن استخدامه في الوسطين الحمضي والقلوي معاً.

تفاعل التحلل العام لتشكيل الكبريتيد هو:

$$H_3C.C(S)NH_2 + 2H_2O \rightarrow CH_3COOH + H_2S + NH_3 \qquad (12.3)$$

في المحاليل القلوية سوف يكون الكبريتيد فيشكل ايونات الكبريتيد (HS^-, S^{-2}) أكسيد الكبريت ($S_2O_3^{-2}$) كان المصدر الرئيسي للكبريتيد في عمليات (CD) المبكرة أي في بداية طريقة ال (CD) وفي حين أنه أصبح أقل استخداما في الوقت الحاضر, مازال له مكان في حيثيات هذه الطريقة. وهو مستخدم بشكل أكثر شيوعا في المحاليل الحمضية مع أنه مستخدم في المحاليل القلوية.

ثيو سيلوفات هو غير مستقر نوعا ما في المحاليل الحمضية ويتحلل لإعطاء الكبريت البدائي على سبيل المثال:

$$(S_2O_3)^{-2} + H^+ \rightarrow S + HSO_3^- \qquad (13.3)$$

ويقترح في كثير من الأحيان thiosulphate كوسيط اختزال ,(يغير هذا الكبريت إلى كبريتيد .وهناك عدد من التفاعلات الأخرى الممكنة التي تشكل الكبريتيد.

5.3- آليات التو ضع الكيميائية:

آليات التو ضع الكيميائي، يمكن أن تقسم إلى عمليتين مختلفتين:

- تشكيل المركب المطلوب بالتفاعلات الأيونية المتضمنة على أيونات حرة،
- وتحليل معقد المعدن هاتين العمليتين يمكن أن تصنفان بشكل أيضا في اثنين:

تشكيل جزئ مفرد معزول الذي يأخذ شكل العنقود وأخيرا تشكيل البلورة أو الجسيم ووسيط من أجل الطور الصلب غالبا هيدروكسيد المعدن نجد بأن الطرق تسلتزم أنيونات حرة، وتؤجل هذه الانيونات ريثما يتحلل معقد المعدن.

نقطة البداية لمناقشة آليات (CD) هي اعتبار تفاعل الترسيب بسيطا.إذا أضيف H_2S إلى محلول مائي من ملح الكادميوم Cd,CdS أصفر يترسب مباشرة.

H_2S يرسب الكبريتيد من أجل أغلب الأيونات الموجبة (الكبريتيد القلوي والأرضي القلوي منحل في الماء).

هذا هو الأساس لما هو معروف عن المخطط التحليلي اللاعضوي.

لذلك لن ينتج الترسيب السريع على الركيزة أو على جدران وعاء التفاعل (في الواقع يمكن أن يصنع لإهمال الحدود ولكن الفيلم سيكون رقيق إلى حد بعيد.

لتشكيل فيلم واضح من, CdS يجب أن تختار شروط لمنع ترسيب أغلب الكمية أو على الأقل يبطئ الترسيب بشكل كبير. وهذه هي الغاية من اختيار وسيط الهالوجينات.

تشكيل الفيلم يعتمد على تكون أيونات الهالوجينات الذي يمكن أن يحدث بعمليتين رئيسيتين مختلفتين.

نتابع الشرح معتمدين على PbS كمثال :

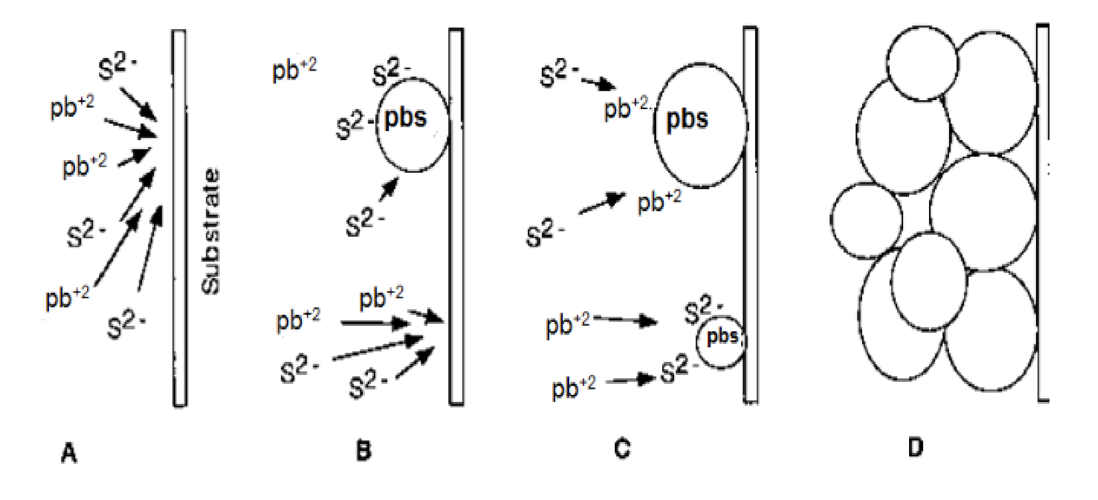
1.5.3 —آلية أيون بأيون:

الطريقة الأبسط وهي فعالة بشكل عام واسمها الشائع هو(the ion–by–ion mechanism,) وهي تحصل بوساطة تفاعلات أيونية متعاقبة، أساس هذه العملية موضح بالنسبة ل PbS التي تعطى:

$$Pb^{+2} + S^{-2} \rightarrow PbS \qquad (14.3)$$

إذا كان الجداء ($(Pb^{+2})(S^{-2}$) يزيد عامل الانحلالية K_{sp} لكبريتيد الرصاص PbS (10^{-28})

عندها مسألة الطاقة الحركية النووية مهملة، سوف يتكون PbS بالطور الصلب. إذا تم التفاعل في وسط قلوي (الحالة الأكثر شيوعا) عندها يكون المعقد مطلوب ليحفظ ايونات المعدن في المحلول وليمنع الهيدروكسيد من الانطلاق (ولكنه يشاهد فيما بعد) عنها مقدم الهالوجين يضبط في مجال واسع (بوساطة درجة الحرارة،pH ، التركيز). نسبة تشكل PbS سيكون مسيطر عليه بنفس الطريقة يتحكم بنسبة PbS. بالطبع PbS سوف يشكل فيلم على ركيزة ولا يترسب في المحلول (بشكل مثالي على الأقل) . هذه سمة آلية أيون بأيون. الشكل التالي يوضح آلية أيون بأيون :



الشكل(3–8) : مخطط توضيحي يظهر الخطوات المحتملة المشاركة في آلية ايون بأيون.

A : انتشار ايونات Pb و S إلى الركيزة. B : تشكل النوى لايونات pb و S التي سهلت بوساطة الركيزة لتشكل نوى PbS(nucleii) . C : نمو نوى PbS بإدمصاص ايونات Pb , S من المحلول وتشكل نوى جديدة من بلورات PbS.

D: نمو مستمر لبلورات PbS التي تلتصق إلى بعضها البعض من خلال قوى فاندرفالس (من المحتمل أيضا تفاعلات كيميائية).

2.5.3—آلية الهيدروكسيد العنقودي (الذي يأخذ شكل عنقود):

ذكرنا منذ البداية بأن معقدات Pb ضرورية لمنع ترسيب $Pb(OH)_2$، على كل حال في أغلب الأحيان، $Pb(OH)_2$ (أو هيدروكسيد المعدن بشكل عام) يكون تفاعل الوسيط هام في طرائق (CD).

إذا كان تركيز المعقد ليس كبيراً بما فيه الكفاية ليمنع تشكل $Pb(OH)_2$ بشكل كامل عندها تتشكل كمية قليلة نسبيا من $Pb(OH)_2$، ولا يكون ظاهر كالراسب، لكنه كالمادة الغروية (أي انه لزج). حيث $Pb(OH)_2$ نموذجيا شاحب اللون غرويا لا يشتت الضوء، ما لم يتجمع إلى مساحة كبيرة، هذا يعني بأن $Pb(OH)_2$ الغروي لن يكون واضحا للعين.

PbS يتشكل إذن بتفاعل أيون S^{-2} المتولد يبطئ مع $Pb(OH)_2$:

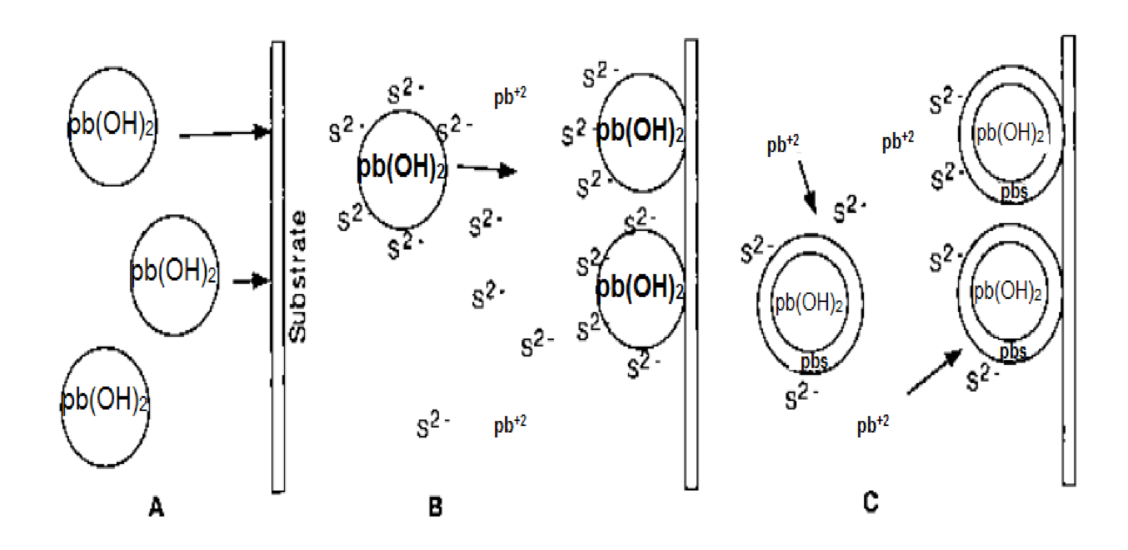
$$Pb^{+2} + 2OH^{-} \rightarrow Pb(OH)_2 \qquad (15.3)$$

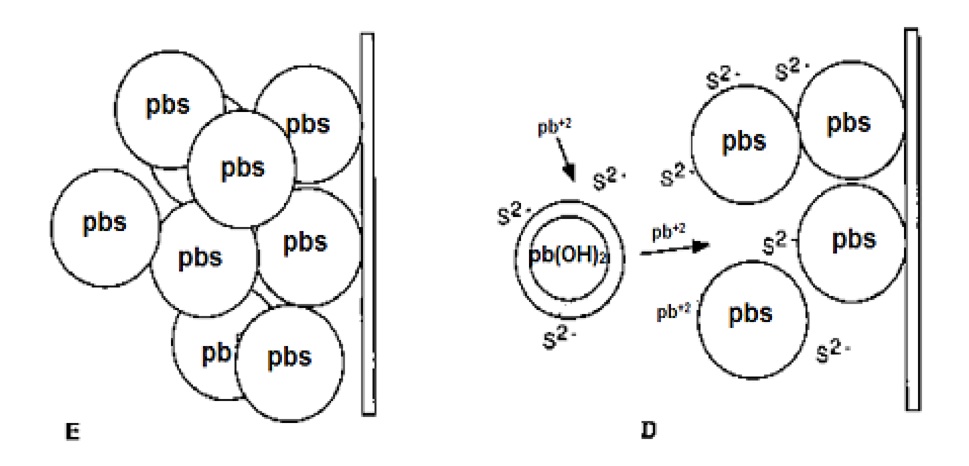
يتبع بالتفاعل التالي:

$$Pb(OH)_2 + S^{-2} \rightarrow PbS + 2OH^{-} \qquad (16.3)$$

التفاعل (16.3) يحدث لأن K_{sp} لكبريتيد الرصاص(10^{-28}) PbS ، هي أصغر بكثير من تلك الانحلالية ل $Pb(OH)_2$ التي تساوي ($10^{-15} - 10^{-20}$) . بالنظر إلى هذا من ناحية أخرى هنالك طاقة حرة لتكوين PbS أكثر سلبية من تلك التي ل $Pb(OH)_2$. ويشير التفاعل إلى أن **عناقيد الهيدروكسيد تعمل كمادة مساعدة لتحلل الثيوريا.**

سيحدث تكون الكبريتيد عند سطح الهيدروكسيد بدلاً من تكون النوى بشكل منفرد في المحلول. مثل هذا السلوك يعتمد على تأثير أيونات المعدن الموجبة المرتبط بتحلل الثيوريا.





الشكل (3–9) : مخطط توضيحي الخطوات المحتملة المشاركة في آلية الهيدروكسيد .

A : انتشار جزيئات الهيدروكسيد الغروية (الصمغية الى الركيزة) حيث تلتصق (B) وتتفاعل مع ايونات S (إما إن تكون متولدة بشكل متجانس في المحلول أو محفزة بوساطة سطح الهيدروكسيد).

هذا التفاعل ناتج بتبادل الهيدروكسيد بالكبريتيد، بداية عند سطح المادة الغروية وتكمل بعدها إلى المركز (C).هذا التفاعل سوف يحدث عند كلا السطح المدمص للمادة الغروية وعند أولئك المنتشرة في المحلول .سيستمر التفاعل (طالما إمدادات الكبريت مستمرة) حتى تكون اغلب الهيدروكسيدات متحولة إلى كبريتيد (D): في النهاية الجزيئات الأساسية PbS سوف تلتصق مع بعضها البعض لتشكل فيلم مجمع (aggregated film). E: عادة الجزيئات غير المد مصة ستتجمع أيضا وتترسب في المحلول.

3.5.3— آلية تحليل المركب (المعقد):

تمتلك وسائط الهالوجينات عدد من الخواص، فهي تقدم أيونات الهالوجينات، و تشكل المركبات بأيونات المعدن. وبإهمال الاختلاف بين آليات الأيون بأيون وعناقيد الهيدروكسيد، عملية CD يمكن أن تقسم وفقا لآليتين رئيسيتين: مشاركة ايونات الكبريتيد الحرة على الرغم من أنه لا يعني بالضرورة أنها الوحيدة هي الصحيحة.والطريق المتضمن تحليل هالوجين / معدن متضمن هذا الطريق مركب بدون تكوين كبريتيد حر.

في الحالة الخاصة من ترسيب PbS باستخدام الثيوريا آلية تحليل المركب مقترحة في عدد من التحقيقات معتمدة على الدراسات الحركية لعمليات تشكيل الفيلم . هنا يمكن أن نؤكد بأنه في حالة التعقيد القوية بين مركب الهالوجين وايون المعدن (كما يحدث بين ثيو سيلوفات thiosulphate ، Ag، Hg و Cu)، يمكن أن يبدو أكثر منطقية بالنسبة إلى الرابطة S _ S الضعيفة إلى حد ما

لتتحطم غير روابط هالوجين – معدن . ليكون واضحا ،هذه الايونات الموجبة المتجمعة بقوة أيضاً تلك الهالوجينات التي لها عامل انحلالية منخفض جداً ، بناءاً عليه سيكون مطلوب كمية من الكبريتيد الحر لتشكيل هالوجينات المعادن تلك.

فيما يتعلق بالهالوجين الحر المصنع، آلية تحليل المعدن يمكن أن تحدث إما بوساطة طريقة ايون بايون (أو جزئ بجزئ ، حيث أيونات حرة لا تحتاج لن تكون موجودة بشكل مباشر) ، على سبيل المثال :

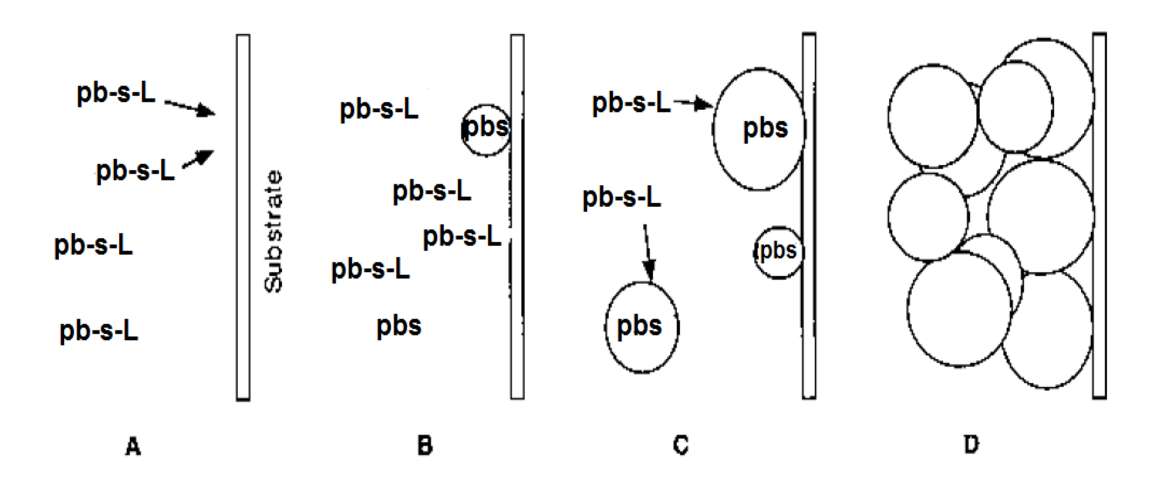
$$[SO_3–S– Hg –S–SO_3\}^{-2} + H_2O \rightarrow Hgs + SO_4^{-2} + 2H^+ + S_2O_3^{-2} \quad (17.3)$$

الجزيء HgS يمكن أن يتفاعل مع جزيئات أخرى من HgS لتشكل عناقيد وفي نهاية الأمر بلورات .بالطبع يمكن لهذه الجزيئات أن يعاد انحلالها ، أو بوساطة تدخل طور صلب ، مثال :

$$[Pb(OH)_2]n + SC(NH_2)_2 \rightarrow [Pb(OH)_2]_n _ S _ C(NH_2)_2 \quad (18.3)$$

$$[Pb(OH)_2]n_S_C(NH2)_2 \rightarrow [Pb(OH)_2]n_1PbS + CN_2H_2 + 2H_2O \quad (19.3)$$

مع تبديل نهائي لكل الهيدروكسيد في $Pb(OH)_2$ إلى PbS .



الشكل(3–10) مخطط توضيحي مصوراً الخطوات المحتملة في آلية تحلل المركب .

المركب (Pb–S – L) حيث L هو ligand أو جزء من أجزاء التشكل –S تحلل PbS على الركيزة (من المحتمل أن تكون حفزت بالركيزة) والى مساحة صغيرة أو كبيرة، أيضا في المحلول

(A, B) . تنمو نوى PbS بتجانس المشكلة بوساطة الادمصاص وتحلل النوع الأكثر تعقيدا

(C) حتى فيلم من بلورات متجمعة يتشكل (D) بنفس الطريقة للآليتين السابقتين .

الفصل الرابع

النتائج والحسابات

4-1-الأجهزة والأدوات المستخدمة في الدراسة البنيوية والضوئية لأفلام PbS:

4-1-1-جهاز انعراج الأشعة السينية(XRD) :

تم استخدام جهاز انعراج الأشعة السينية نوع (PW 1840) من انتاج شركة PHILIPS وهو موجود في قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة البعث ومبدأ عمل هذا الجهاز يعتمد على وضع الركيزة الحاملة للفلم الرقيق في الحجرة المخصصة لها ويتم توجيه أشعة سينية على السطح الذي يسمح له بالدوران وفق زوايا مختلفة متتابعة وذلك لتحقيق قانون براغ حيث إن الزاوية التي تحقق هذا القانون تظهر عندها قمة دالة على توجه بصري معين لقد أنجزت جميع القياسات بزاوية براغ محصورة في المجال مابين (°80–20) الشكل (4-1) يوضح جهاز الـــ XRD.



الشكل (4-1) جهاز XRD

4-1-2-جهاز الـــUV/VIS spectrophotometer:

يوجد هذا الجهاز في مخابر كلية العلوم في جامعة حلب،موديلV-570 والمطياف من نوع Doubllbeam ثنائي الحزمة الضوئية، ويعمل المطياف ضمن المجال من 1200→190 nmويحتوي على شبكة انعراج تتكون من 1200 Lin/mmالشكل (4-2).



الشكل (4-2) جهاز (spectrophotometer)

3-1-4– مجهر القوة الذرية (AFM):

يقوم مبدأ عمل هذا الجهاز على ابرة نانوية يختلف مبدأ عملها وفقاً لملامستها للسطح ولها عدة أنماط

- النمط المغناطيسي
- نمط الاتصال مع السطح (contact mod) .
- نمط عدم الاتصال مع السطح(noncontact mod) .
- نمط (tapping mod) النقر على السطح .

أن النمط الأكثر شيوعاً هو نمط الاتصال مع السطح ، استخدمنا في هذا البحث نمطي الاتصال مع السطح ونمط النقر, استخدمنا نمط النقر لأن الحبيبات كانت واضحة في الأفلام الناتجة .

4-1-4- فرن لتجفيف الأفلام:

الشركة المصنعة لهذا الفرن هي شركة (memmert) يصل إلى درجة حرارة ^{o}C 220 .

5-1-4- خلاط مغناطيسي وميزان حساس (0.1mg).

2-4 طريقة البحث:

إن الخطوات التي اتبعناها لتشكيل الأفلام الرقيقة المتكونة من كبريتيد الرصاص تمر بالمراحل التالية:

4-2-1 تحضير الركائز الزجاجية[8]:

إن الركائز الزجاجية التي نستعملها يجب أن تكون نظيفة جداً ولهذا تم تنظيفها بوساطة المحلول القلوي وفق الترتيب التالي:

وضع الركيزة الزجاجية في محلول هيدروكسيد الصوديوم المذاب في الماء لمدة 20 دقيقة.

ثم وضعها في حمض HCl تركيزه 1mol/liter لمدة 15 min.

بعد ذلك يتم وضعها في ماء نقي أو ماء مقطر لمدة 20 min وذلك لغسل الركيزة وإزالة كل ما تبقى من آثار الحمض أو آثار المنظف.في النهاية يتم تجفيفها بوساطة ورق تنشيف خاص وذلك لعدم ترك أي أثر للغبار.

بعد أن تصبح الركيزة الزجاجية نظيفة وخالية من الشوائب فإنها تكون جاهزة لتغطيتها بالفيلم المراد تشكيله.

إن تنظيف الركائز يلعب دوراً هاماً في كيفية انتظام الأفلام على سطح الركيزة و نقاوة المركبات المشكلة للفيلم

4-2-2 تحضير الأفلام:

قمنا بترسيب مجموعتين من أفلام كبريتيد الرصاص وذلك بشروط توضع مختلفة وفيما يلي المعادلات التي توضح كيفية ترسيب PbS :

$$Pb(NO3)_2 + 2NaOH \rightarrow Pb(OH)_2 + 2NaNO_3$$

$$Pb(OH)_2 + 4NaOH \rightarrow Na_4Pb(OH)_6$$

$$Na_4Pb(OH)_6 \rightarrow 4Na^+ + HPbO_2^- + 3OH^- + H_2O$$

$$SC(NH_2)_2 + OH^- \rightarrow CH_2N_2 + H_2O + SH^-$$

$$Hpbo_2^- + SH^- \rightarrow PbS + 2OH^-$$

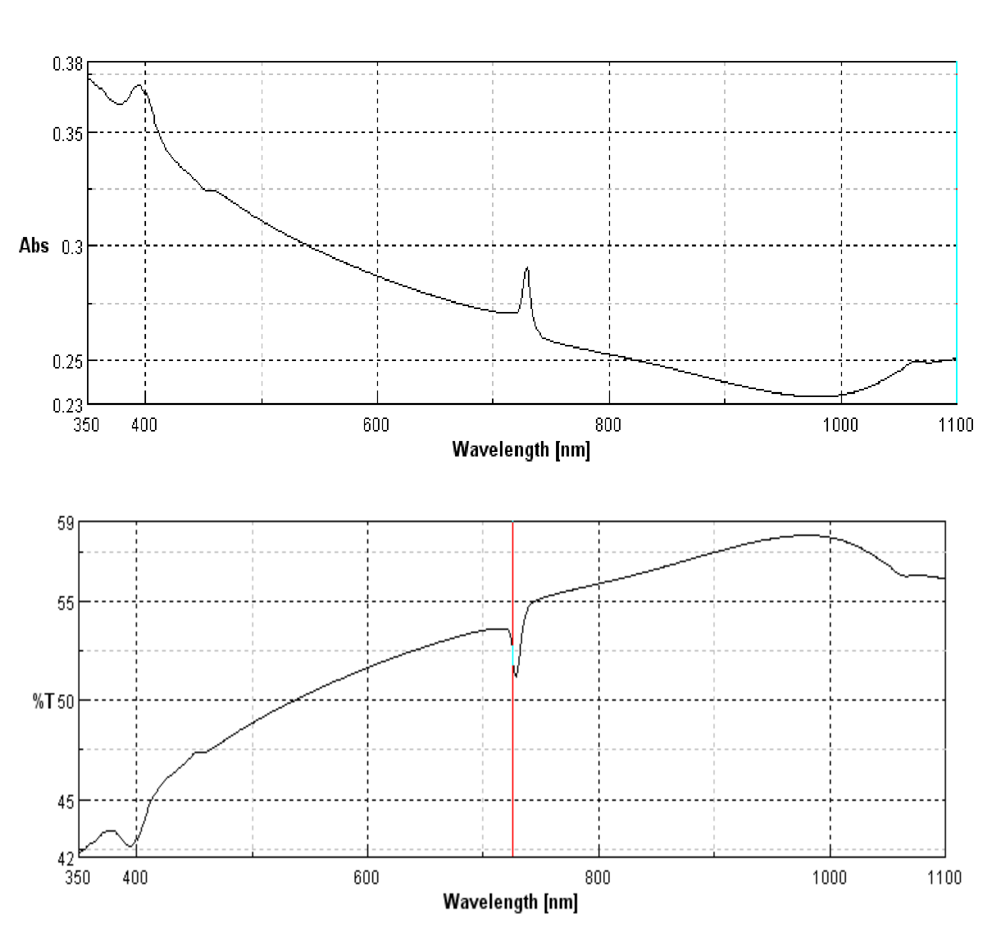
قمنا بخلط محلول مكون من $Pb(NO_3)_2$ (0.175 مول) $SC(NH_2)_2$ (0.15 مول) وهيدروكسيد الصوديوم NaOH (0.57 مول)، ثم أكملنا الحجم إلى 50 ml، ووضعنا المحلول الناتج على خلاط مغناطيسي بعد ذلك وضعنا الشرائح بشكل عمودي في المحلول (وذلك من أجل أزمنة توضع

مختلفة)، مع العلم أن درجة حرارة الترسيب في هذه المجموعة من الأفلام هي: 30 درجة مئوية. وبعد انتهاء كل توضع نضع الشريحة في المجفف عند درجة حرارة 70 درجة مئوية لمدة ساعة وذلك للحصول على جودة أفضل للأفلام المترسبة (انتظام الأفلام). ثم نضع الأفلام في المرمدة لمدة ساعة عند الدرجة $400\ ^{o}C$.

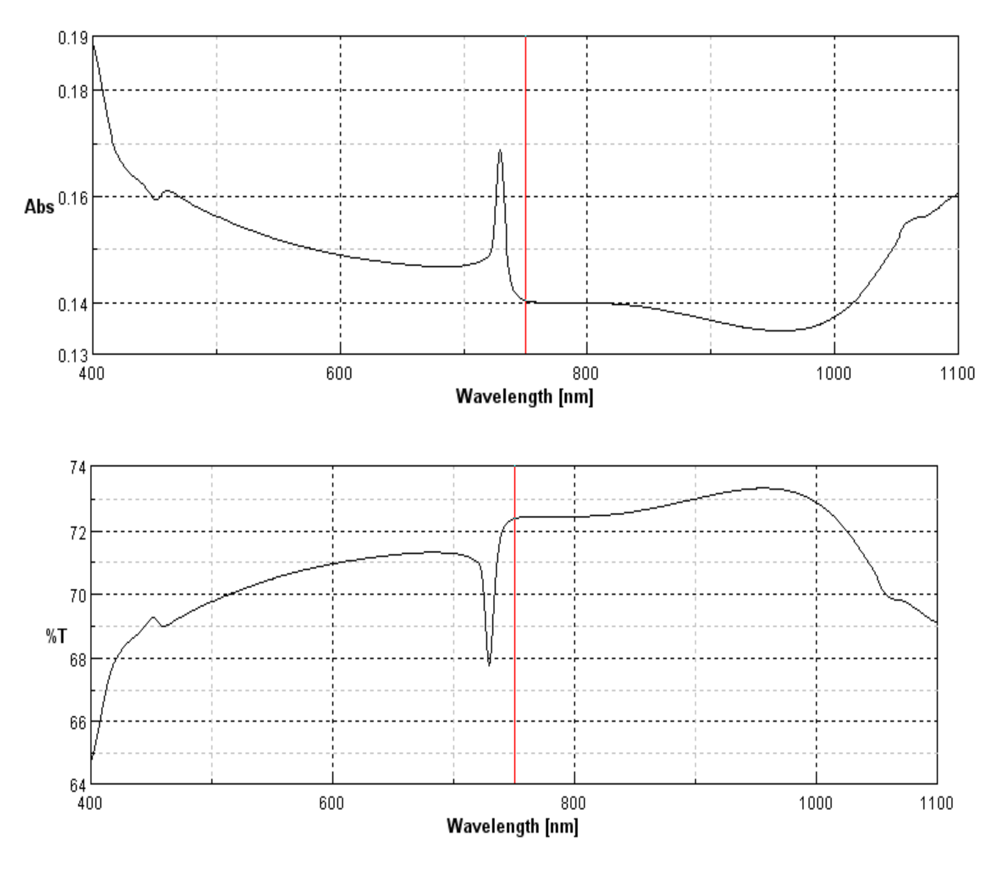
<u>1- الدراسة الضوئية :</u>

قمنا بالدراسة الضوئية (الامتصاصية والنفوذية) للأفلام المحضرة على جهاز الطيف في أحد مخابر الأبحاث في قسم الكيمياء. وسنعرض فيما يلي الخواص الضوئية للعينات المدروسة قبل وبعد التلدين وذلك من أجل مختلف أزمنة الترسيب:

1) من أجل زمن ترسيب 10 دقيقة:.



الشكل (1): الامتصاصية والنفوذية – زمن الترسيب 10 دقيقة - بدون تلدين .

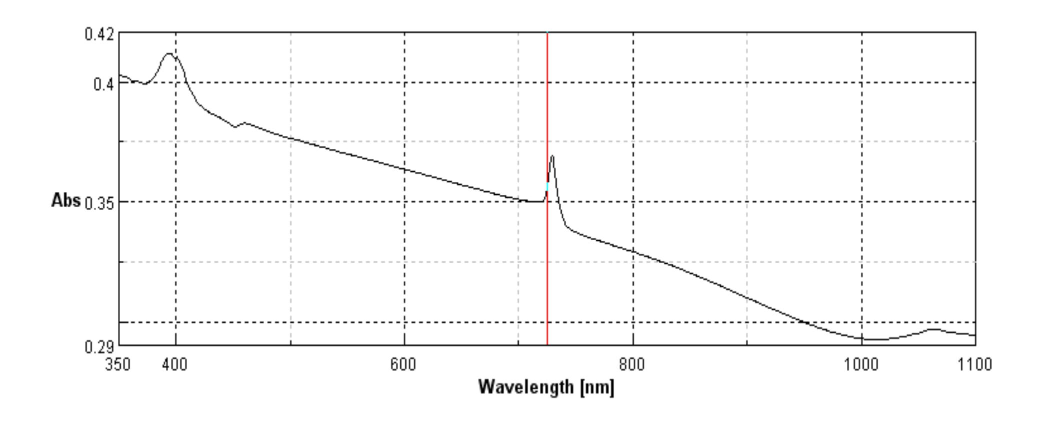


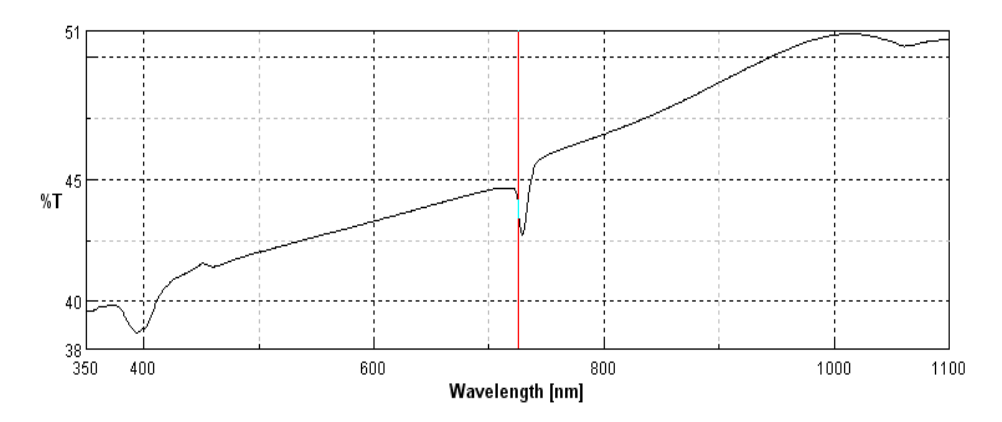
الشكل (2): الامتصاصية والنفوذية – زمن الترسيب 10 دقيقة - مع التلدين:

خلال زمن الترسيب 10 دقيقة نلاحظ أن القيمة العظمى للإمتصاصية في المجال المرئي هي (0.38) قبل التلدين وقد انخفضت إلى (0.19) بعد التلدين وذلك في المجال المرئي (400 نانومتر).

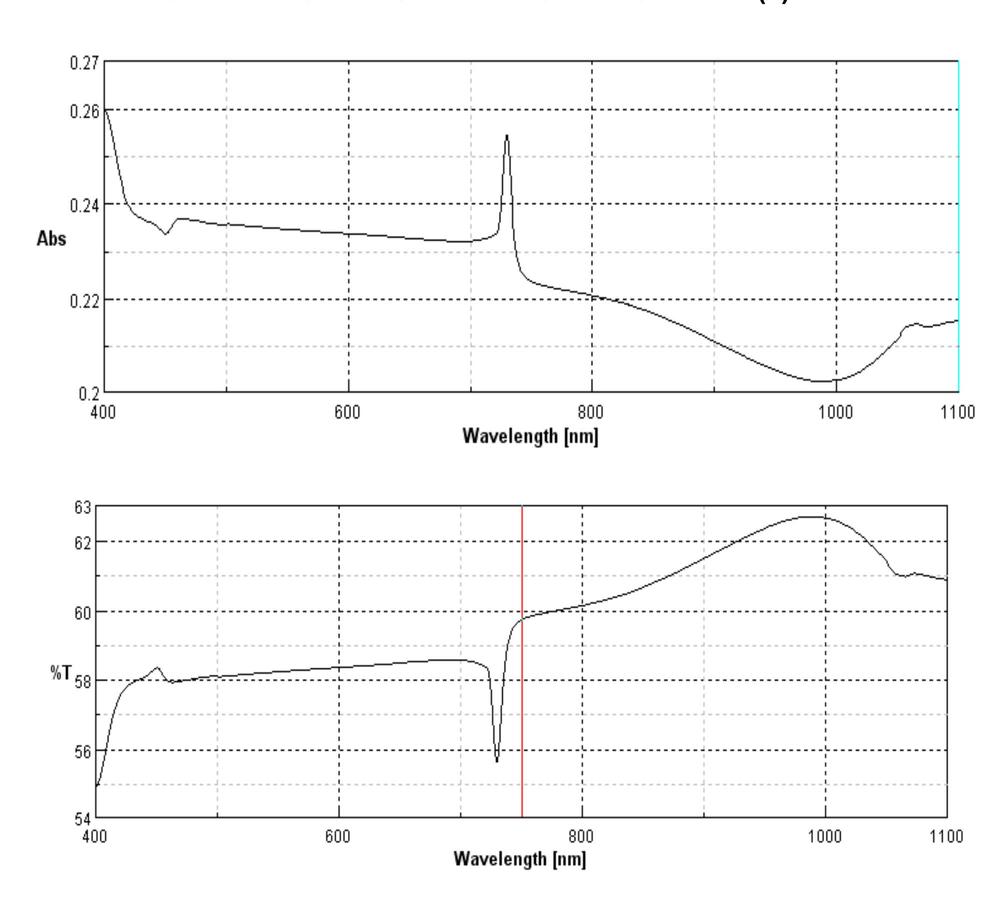
أما النفوذية زادت قيمتها من (0.59) قبل التلدين إلى (0.73) بعد التلدين في مجال تحت الأحمر القريب (1000 نانو متر).

2) من أجل زمن ترسيب 20 دقيقة :





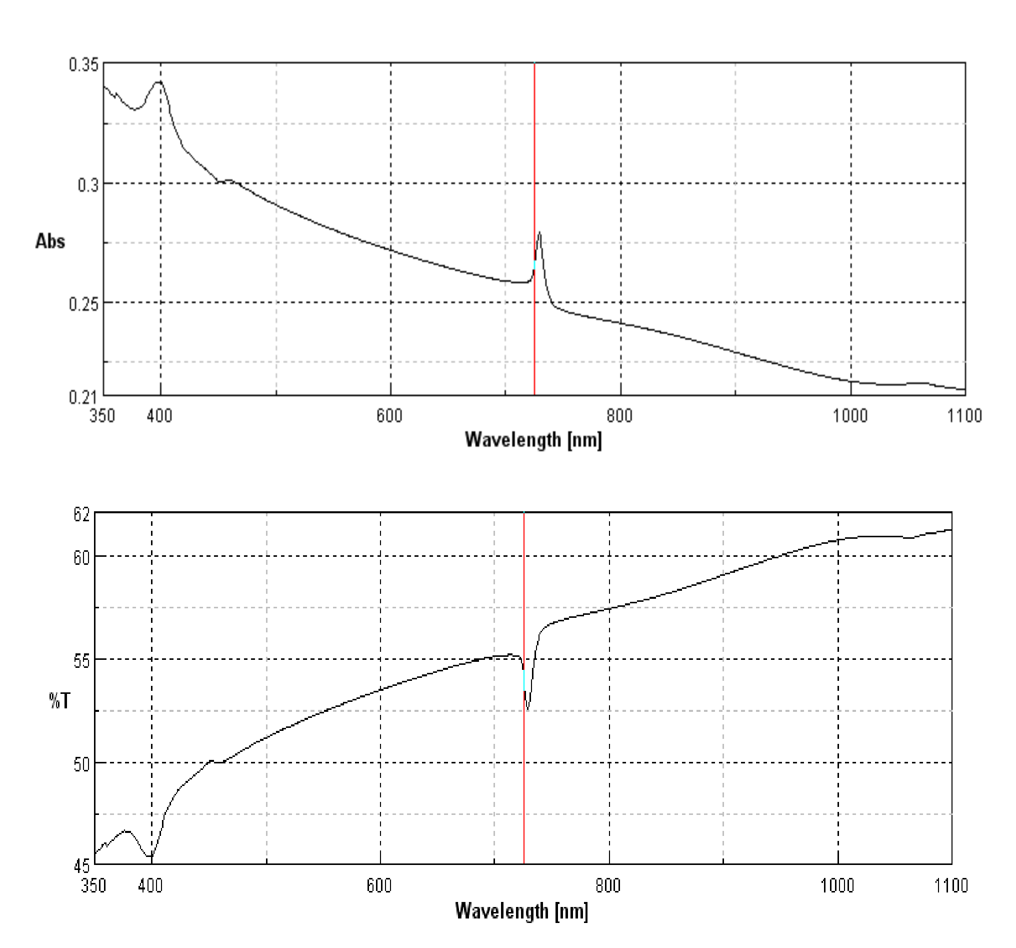
الشكل (3): الامتصاصية والنفوذية– زمن الترسيب 20 دقيقة - بدون تلدين.



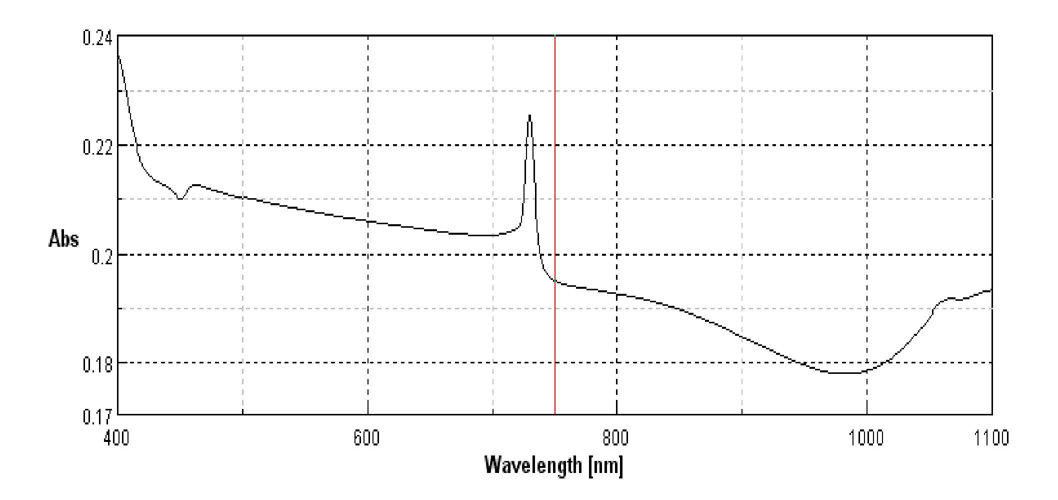
الشكل (4): الامتصاصية والنفوذية – زمن الترسيب 20 دقيقة – مع التلدين.

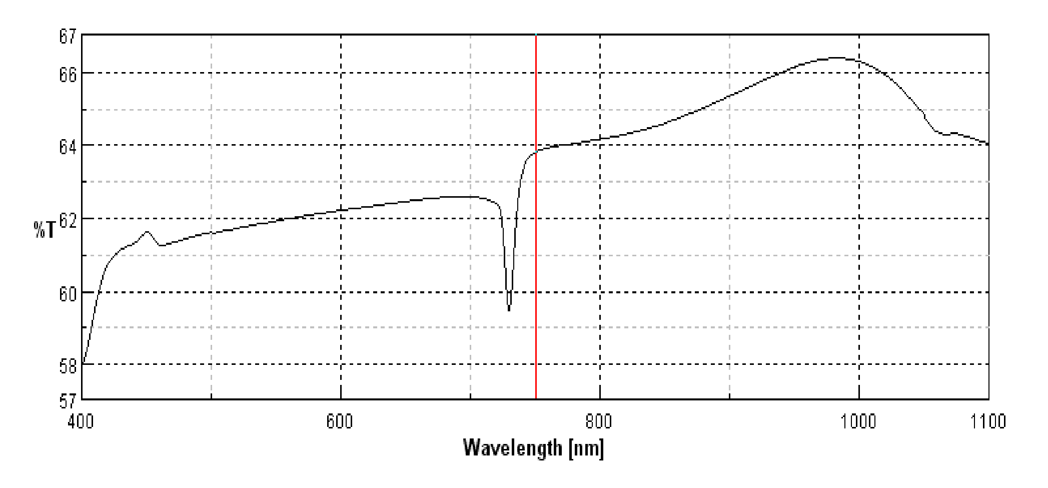
نلاحظ أن الامتصاصية قد انخفضت من (0.41) تقريباً إلى (0.26) بعد التلدين وذلك من أجل نفس الطول الموجي.أما النفوذية فقد ازدادت من (0.51) تقريباً قبل التلدين إلى (0.62) بعد التلدين .

3) من أجل زمن ترسيب 30 دقيقة:



الشكل (5): الامتصاصية والنفوذية– زمن الترسيب 30 دقيقة - بدون تلدين



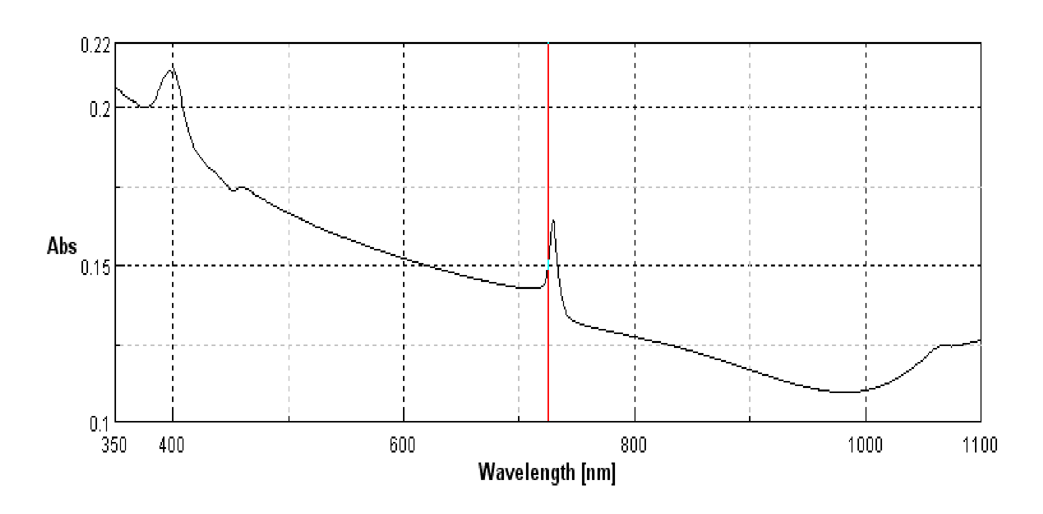


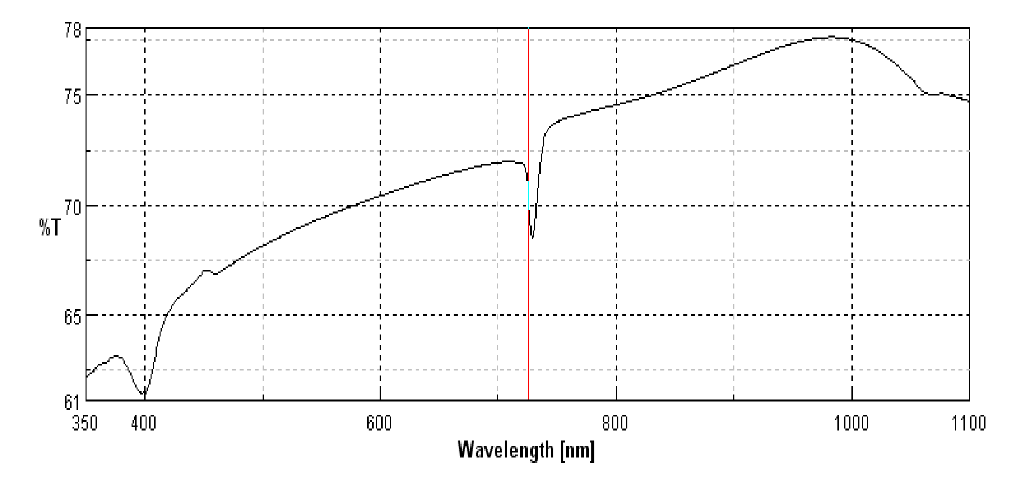
الشكل (6): الامتصاصية والنفوذية - زمن الترسيب 30 دقيقة - مع التلدين.

من هذه الأشكال نجد بأن الامتصاصية انخفضت من (0.34) تقريباً قبل التلدين إلى (0.24) بعد التلدين عند نفس الطول الموجي (في المجال المرئي (400 nm).

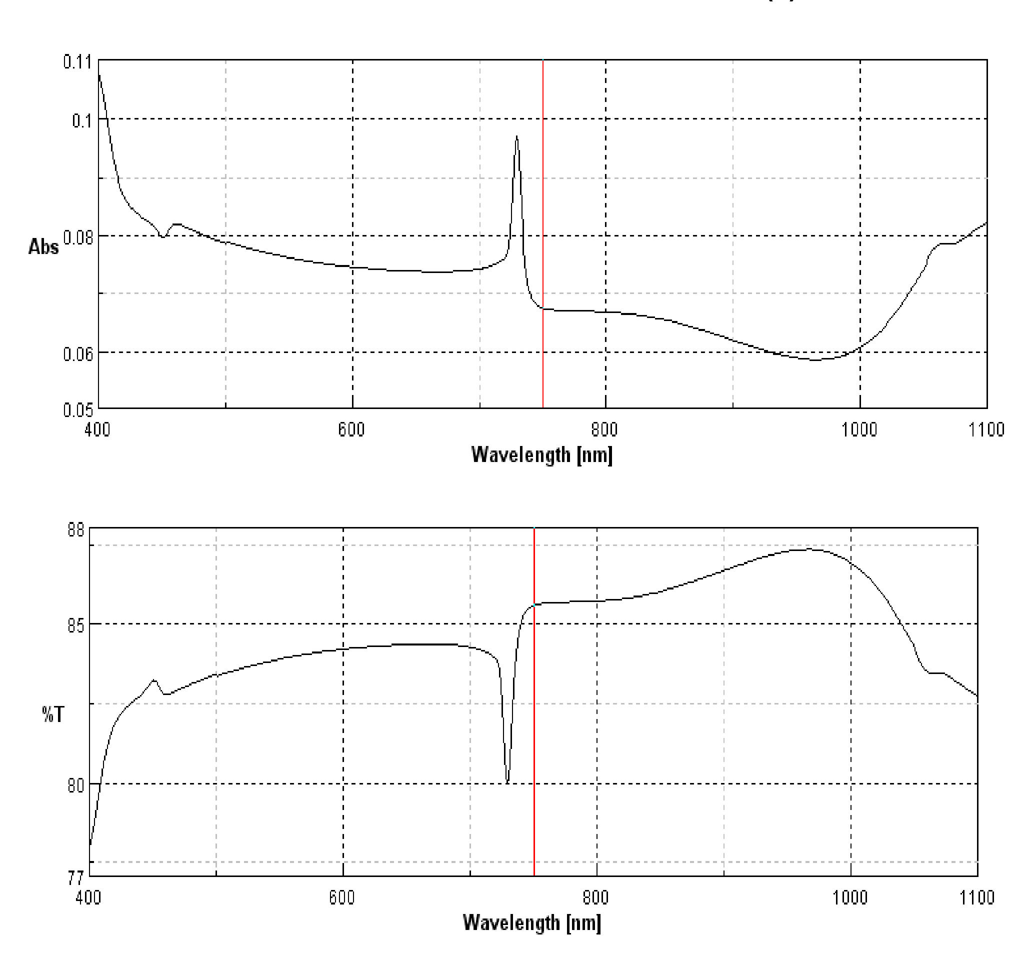
أما النفوذية فقد زادت من (0.61) تقريباً قبل التلدين إلى (0.66) بعد التلدين عند الطول الموجي(1000 nm). ونلاحظ استمرار زيادة النفوذية بعد هذا الطول الموجي.

4) من أجل زمن ترسيب 40 دقيقة:





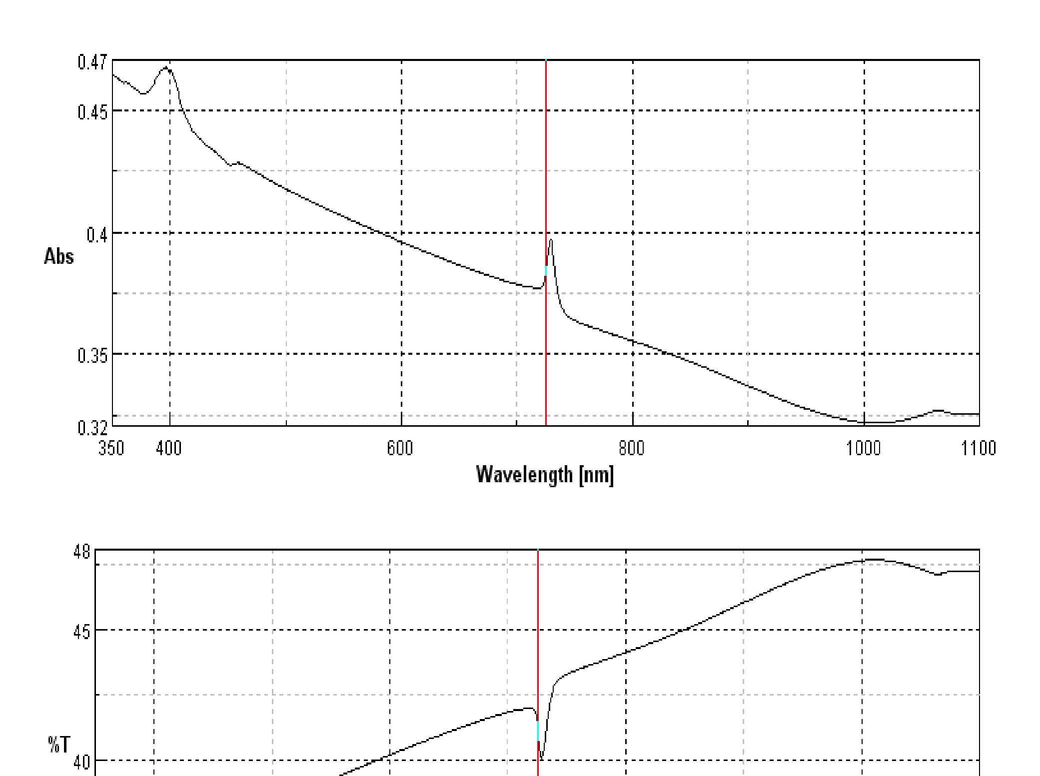
الشكل (7): الامتصاصية والنفوذية– زمن الترسيب 40 دقيقة - بدون تلدين



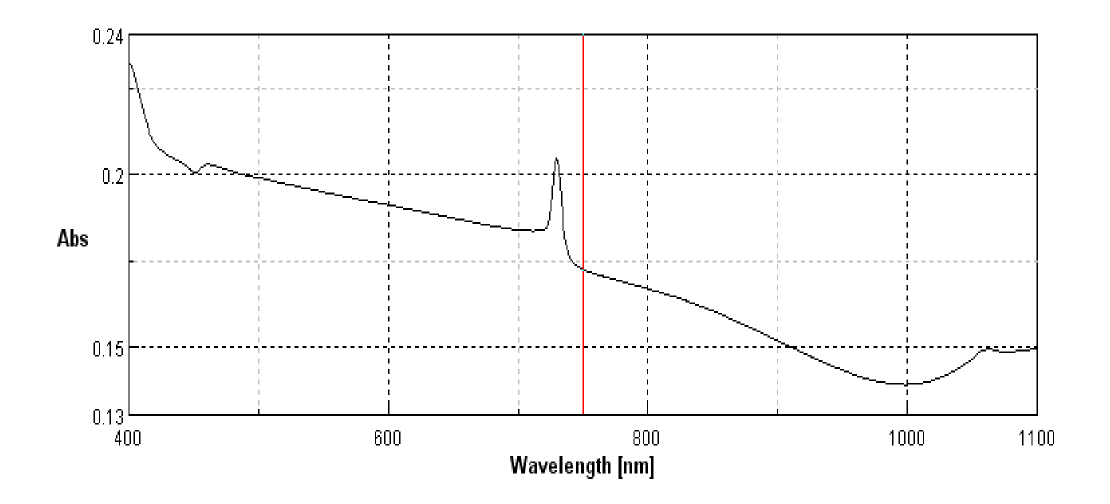
الشكل (8): الامتصاصية والنفوذية – زمن الترسيب 40 دقيقة - مع التلدين.

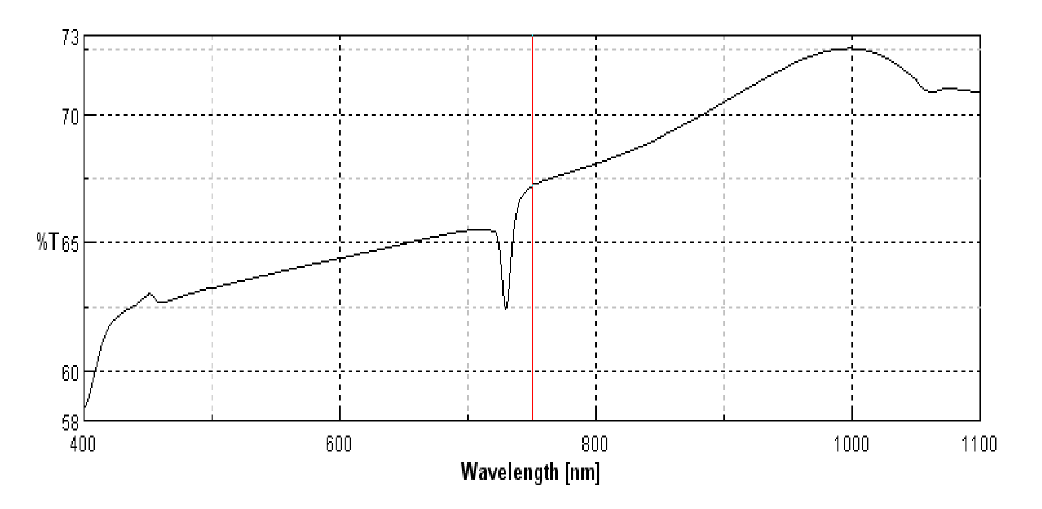
نلاحظ من الأشكال السابقة أن الامتصاصية قد انخفضت من (0.21) قبل التلدين إلى (0.11) بعد التلدين، بينما إزدادت النفوذية من حوالي (0.78) قبل التلدين إلى (0.87) بعد التلدين مع انحراف بسيط في قمة النفوذية نحو الأطوال الموجية الأقصر (980 نانو متر).

5) من أجل من زمن ترسيب 60 دقيقة.



الشكل (9) : الامتصاصية والنفوذية– زمن الترسيب 60 دقيقة - بدون تلدين.

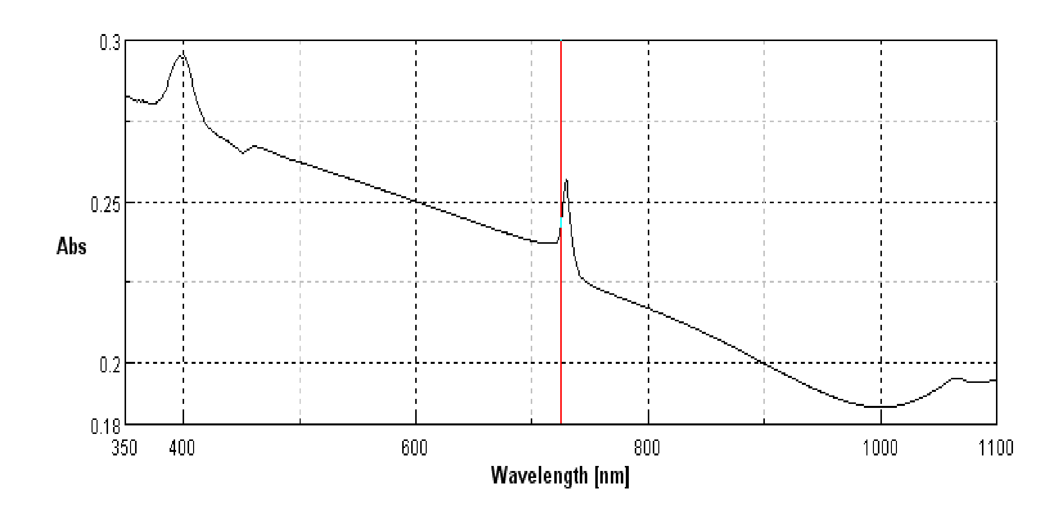


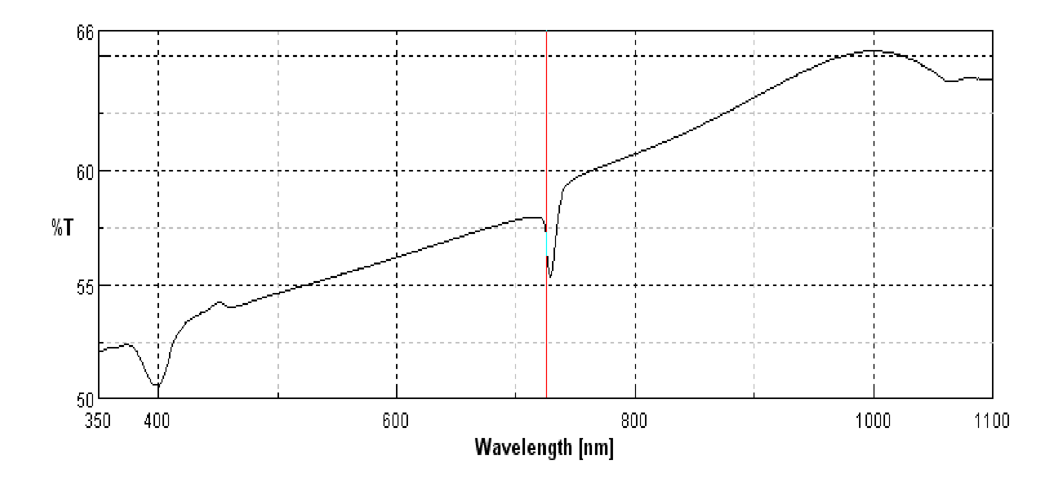


الشكل (10): الامتصاصية و النفوذية – زمن الترسيب 60 دقيقة - مع التلدين.

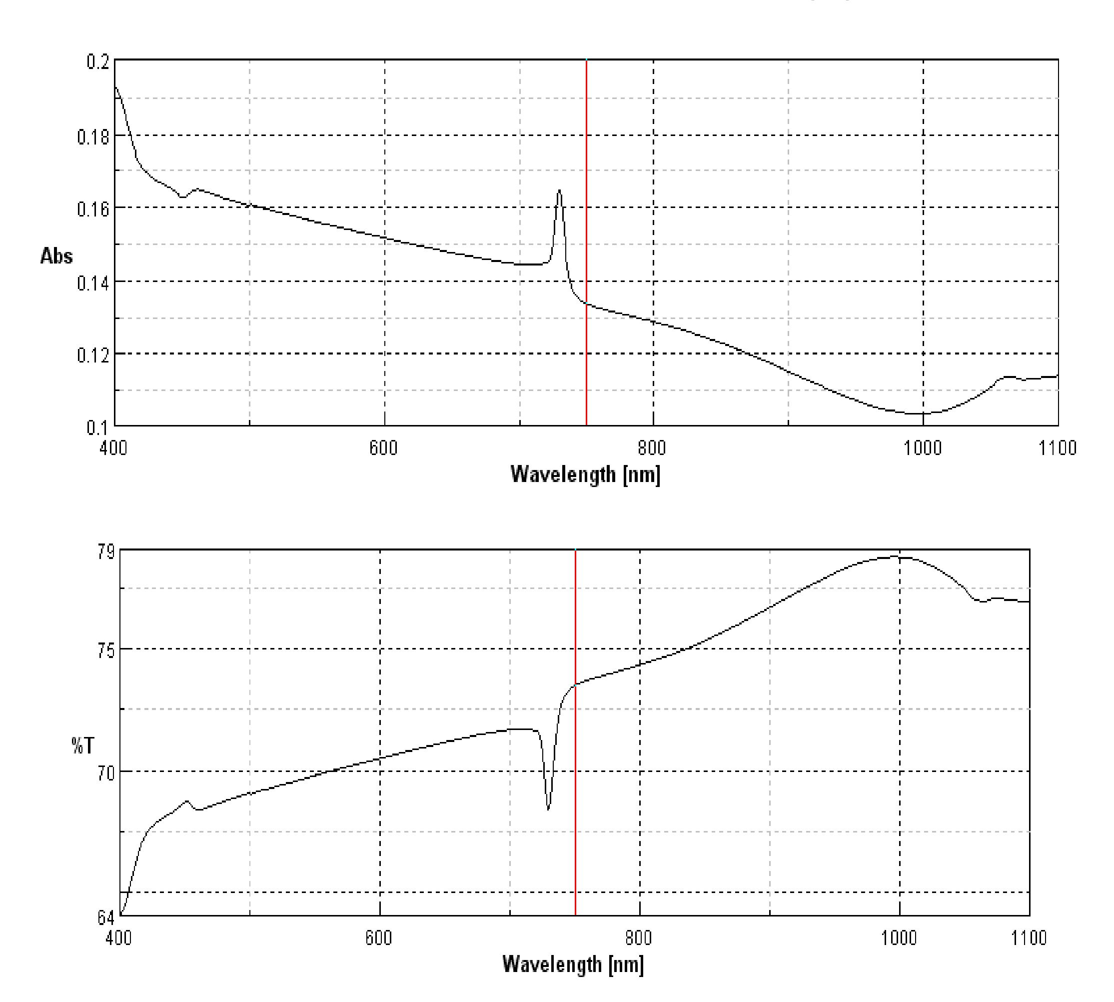
نلاحظ بأن الامتصاصية قد انخفضت من (0.47) قبل التلدين إلى (0.24) بعد التلدين من أجل نفس الطول الموجي، أما النفوذية فقد زادت من (0.48) قبل التلدين إلى (0.72) بعد التلدين وعادت قمة النفوذية إلى (1000 نانو متر).

6) من أجل زمن ترسيب 70 دقيقة:





الشكل (11): الامتصاصية والنفوذية – زمن الترسيب 70 دقيقة - بدون تلدين.



الشكل (12) : الامتصاصية والنفوذية - زمن الترسيب 70 دقيقة- مع التلدين.

نلاحظ من هذه الأشكال الأخيرة فقد انخفضت الامتصاصية من حوالي (0.29) تقريباً قبل التلدين إلى (0.19) بعد التلدين، بينما النفوذية فقد زادت من (0.65) قبل التلدين إلى (0.79) عند نفس الطول الموجي.

- **إستنتاجات الدراسة الضوئية :**

1) نستنتج أن من جميع الأشكال السابقة أن أعلى قيمة للنفوذية بعد التلدين هي (0.87) من أجل زمن ترسيب (40) دقيقة.

2) أقل قيمة للامتصاصية كانت من أجل زمن توضع 40 دقيقة وقد انخفضت من(0.21) إلى (0.11).

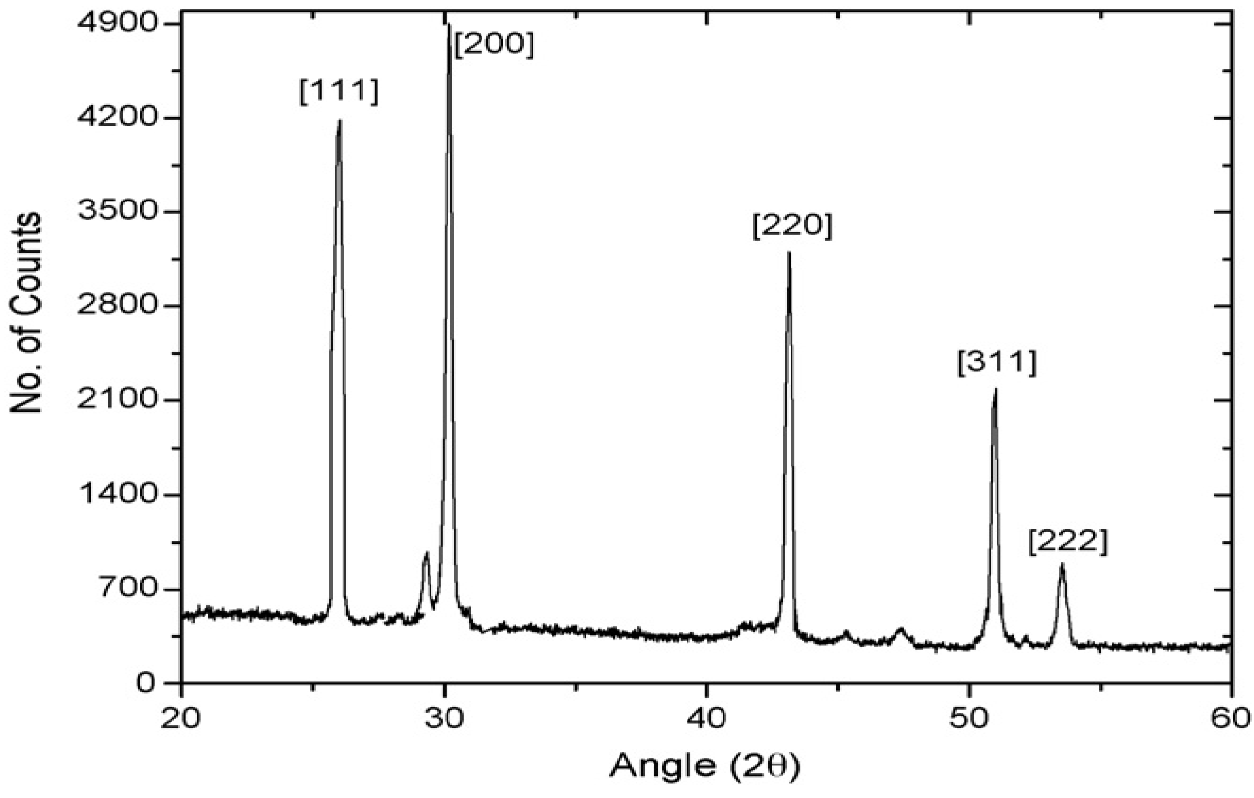
3) القيم الناتجة لدينا تدل على أنه يمكن إستخدام الأغشية المحضرة كطبقات مانعة للإنعكاس .

4) نستنتج من الخواص السابقة للأفلام أن هذه الأفلام يمكن استخدامها بشكل جيد جداً ككاشف للأشعة تحت الحمراء القريبة ضمن هذه الشروط.

5) إن أفضل الأفلام الناتجة لدينا كانت عند زمن ترسيب 40 min أما بالنسبة للأزمنة التي تزيد عن 40 min هي ذات التصاقية ضعيفة وذلك بسبب زيادة سماكة الفيلم بشكل كبير جداً.

2- الدراسة البنيوية:

أولاً: الأشعة السينيةX.R.D:



طيف انعراج الأشعة السينية (XRD) مرجعية لبلورات نانوية لكبريتيد الرصاص

- قمنا بدراسة انعراج الأشعة السينية للعينات وذلك على عدة مراحل :

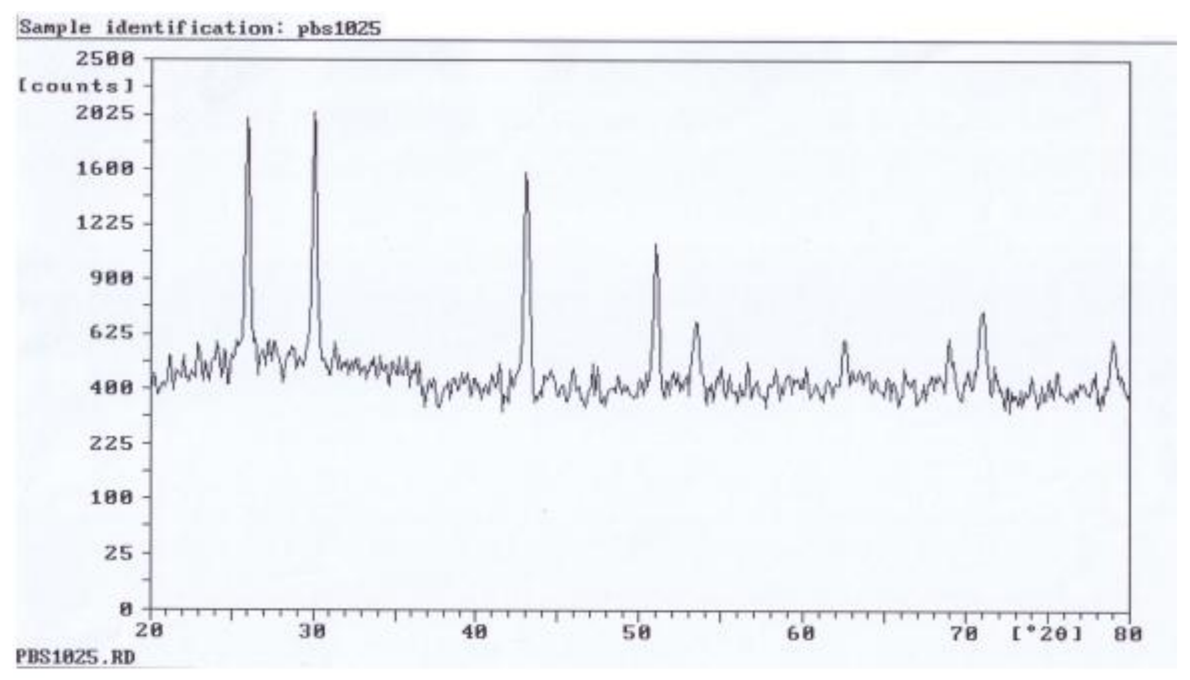
المرحلة الأولى:قمنا في هذه المرحلة **بتثبيت PH محلول الترسيب ودرجة حرارة الترسيب وقمنا بتغيير زمن الترسيب:**

حيث تم تحضير هذه الطبقات من أجل أزمنة ترسيب (10,20,30,40 min) ودرجة ترسيب 25 ^{o}C

ومن ثم تم الحصول على طيوف الانعراج للأشعة السينية (XRD) للطبقات الرقيقة من PbS.

والخطوات موضحة في الأشكال التالية :

1. زمن الترسيب 10 min :



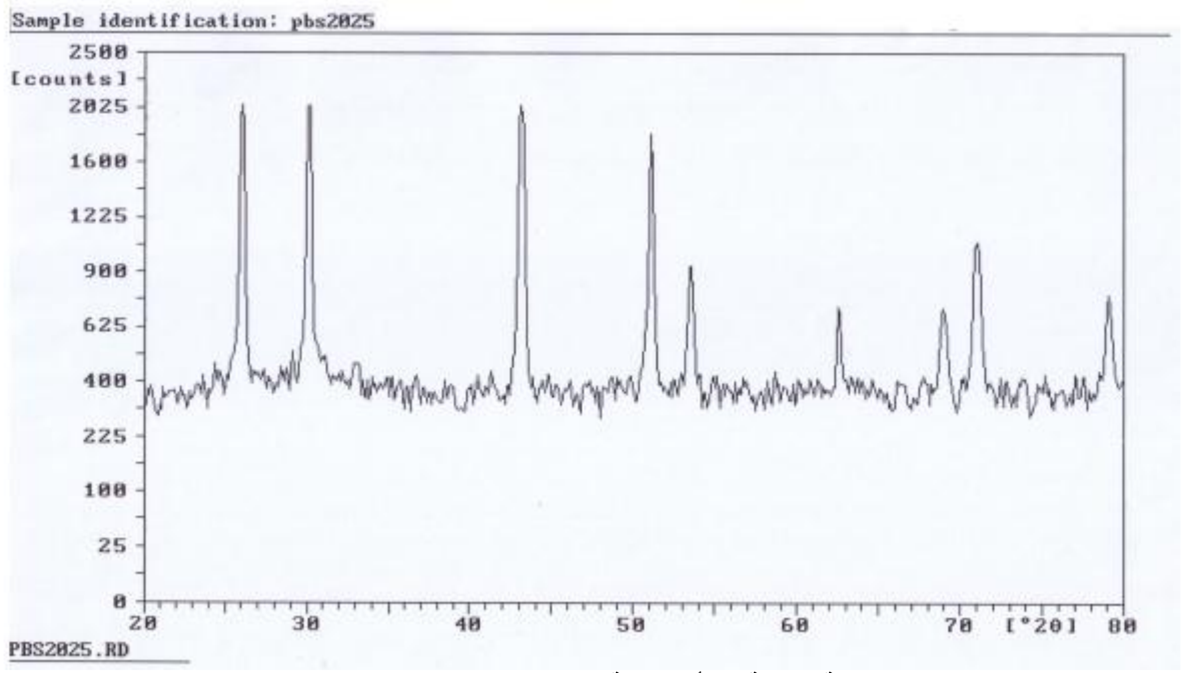
الشكل (1) :انعراج الاشعة السينية من أجل درجة ترسيب T=25 °C وزمن ترسيب t=10 min

2Θ	Θ	d_{hkl} (A°) عملياً	d_{hkl} (A°) نظرياً	hklنظرياً	INT	
26.25	13.125	3.3924	3.429	(111)	87.71	**PbS**
30	15.155	2.9466	2.969	(200)	100	
43	21.6875	2.0845	2.099	(220)	75.43	
51	25.55	1.786	1.790	(311)	49.12	
53.5	26.6125	1.7194	1.714	(222)	24.56	
62.5	31.75	1.4638	1.484	(400)	14.03	
69	34.75	1.3514	1.362	(331)	17.54	
71	35.5	1.3264	1.327	(420)	24.56	
79	39.625	1.2077	1.212	(422)	19.29	

الجدول (1-4)

يدل الجدول السابق على أن الطبقة الناتجة وفق هذه الشروط هي كبريتيد الرصاص ذات تبلور جيد وهو ذو بنية مكعبة ومطابقة للقيم المرجعية مما يؤكد حصولنا على فيلم من كبريتيد الرصاص وله توجه بلوري مفضل (200).

2. زمن الترسيب 20 min :



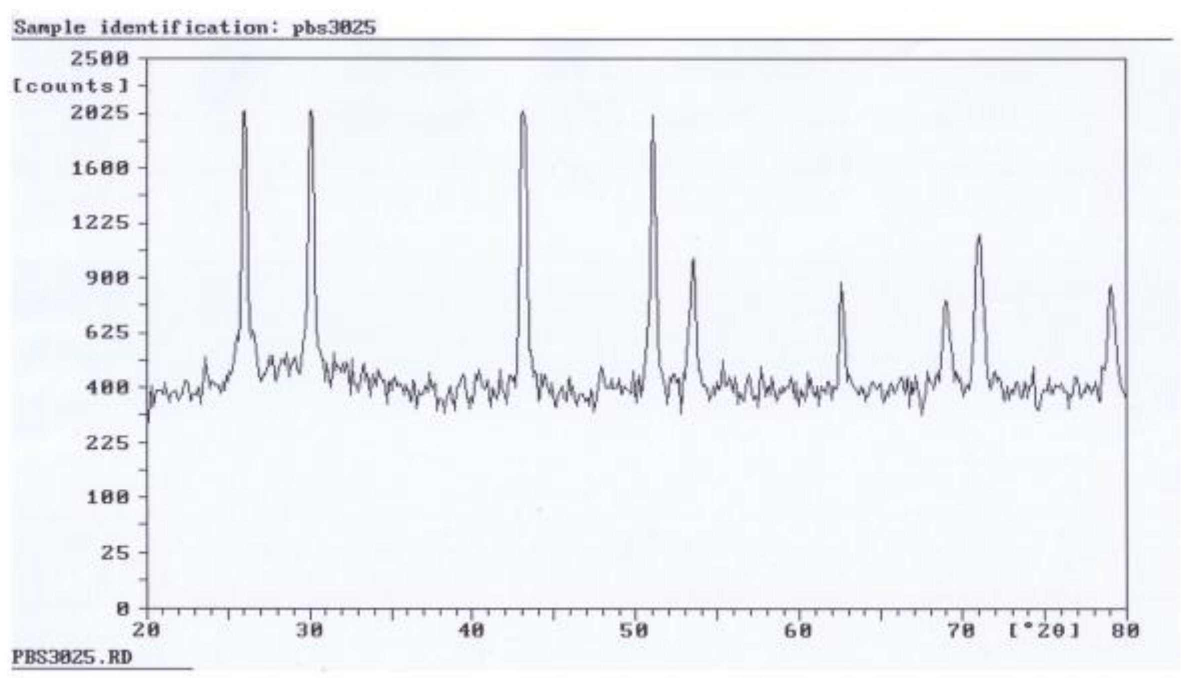
الشكل (2) :انعراج الاشعة السينية من أجل درجة ترسيب $T=25\,^{o}C$ وزمن ترسيب t=20 min

2Θ	Θ	d_{hkl} (A°) عملياً	d_{hkl} (A°) نظرياً	hklنظرياً	INT	
26.23	13.115	3.3945	3.429	(111)	96.92	PbS
30	15	2.9762	2.969	(200)	93.84	
43.2	21.6	2.0924	2.099	(220)	100	
51.05	25.525	1.7875	1.790	(311)	89.23	
53.6	26.8	1.7084	1.714	(222)	40	
62.73	31.365	1.4799	1.484	(400)	27.69	
69.12	34.56	1.3578	1.362	(331)	27.69	
71.03	35.515	1.3259	1.327	(420)	50.76	
79.26	39.63	1.2076	1.212	(422)	29.23	

الجدول (4-2)

يدل الجدول السابق على أن الطبقة الناتجة وفق هذه الشروط هي كبريتيد الرصاص ذات تبلور جيد وهو ذو بنية مكعبة ومطابقة للقيم المرجعية مما يؤكد حصولنا على فيلم من كبريتيد الرصاص وله توجه بلوري مفضل(220) وتبلور هذا الفيلم أفضل من الفيلم السابق وذلك لظهور قمم ذات شدة أكبر لأغلب التوجهات البلورية .

3. زمن الترسيب 30 min :



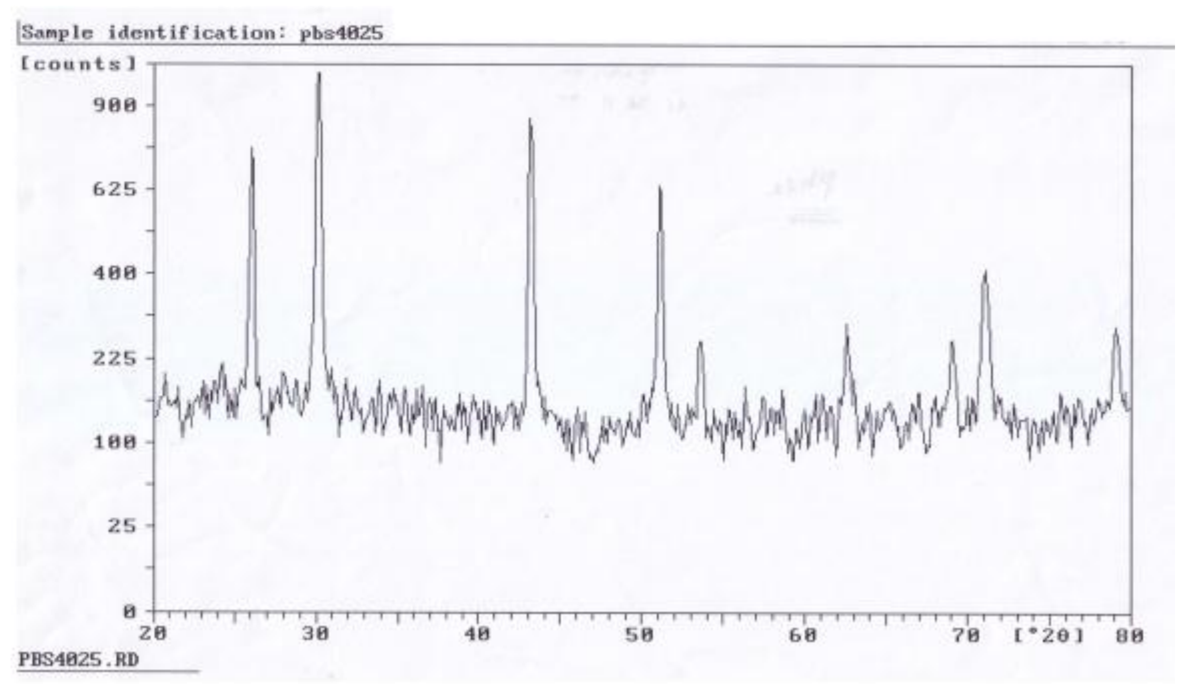
الشكل (3) :انعراج الاشعة السينية من أجل درجة ترسيب T=25 °C وزمن ترسيب t=30 min

	INT	hklنظرياً	d_{hkl} (A°) نظرياً	d_{hkl} (A°) عملياً	Θ	2Θ
PbS	92.06	(111)	3.429	3.3961	13.11	26.22
	93.65	(200)	2.969	2.9505	15.135	30.27
	98.41	(220)	2.099	2.0834	21.7	43.4
	100	(311)	1.790	1.786	25.5475	51.095
	42.85	(222)	1.714	1.7173	26.65	53.3
	36.50	(400)	1.484	1.4784	31.4	62.8
	28.57	(331)	1.362	1.3496	34.8	69.6
	55.55	(420)	1.327	1.3216	35.65	71.3
	41.26	(422)	1.212	1.2065	39.675	79.35

الجدول (4-3)

الجدول السابق يدل على أنه عند زمن الترسيب 30 minالطبقة الناتجة وفق هذه الشروط هي كبريتيد الرصاص ذات تبلور جيد وهو ذو بنية مكعبة ومطابقة للقيم المرجعية مما يؤكد حصولنا على فيلم من كبريتيد الرصاص وله توجهات بلورية مفضلة متقاربة في الشدة النسبية بحيث يمكن اعتبار التوجهات البلورية (311),(220),(200),(111) هي جميعها توجهات مفضلة .

4. زمن الترسيب 40 min :



الشكل (4) :انعراج الاشعة السينية من أجل درجة ترسيب T=25 °C وزمن ترسيب t=40 min

والجدول التالي يوضح قيم زوايا الانعراج وقيم d والشدة النسبية :

2Θ	Θ	d_{hkl} (A°) عملياً	d_{hkl} (A°) نظرياً	hklنظرياً	INT	
26.24	13.12	3.3939	3.429	(111)	71.42	**PbS**
30.45	15.225	2.9331	2.969	(200)	100	
43.5	21.75	2.0786	2.099	(220)	87.01	
51.35	25.675	1.7778	1.790	(311)	68.83	
53.905	26.9525	1.6993	1.714	(222)	22.07	
62.85	31.425	1.4774	1.484	(400)	38.96	
68.95	34.475	1.3608	1.362	(331)	24.67	
71.3	35.65	1.3216	1.327	(420)	44.15	
79.8	39.9	1.2008	1.212	(422)	22.07	

الجدول (4-4)

يدل الجدول السابق على أن الطبقة الناتجة وفق هذه الشروط هي كبريتيد الرصاص ذات تبلور جيد وهو ذو بنية مكعبة ومطابقة للقيم المرجعية مما يؤكد حصولنا على فيلم من كبريتيد الرصاص وله توجه بلوري مفضل(200) وتبلور هذا الفيلم أفضل من جميع العينات السابقة حيث يظهر التوجه قمة ذات شدة كبيرة .

وفيما يلي تلخيص لقيم d بالنسبة لأزمنة توضع مختلفة :

		40	30	20	10	زمن الترسيب (min)
hkl نظرياً	$d_{hkl}(A^o)$ نظرياً	$d_{hkl}(A^o)$ عملياً	$d_{hkl}(A^o)$ عملياً	$d_{hkl}(A^o)$ عملياً	$d_{hkl}(A^o)$ عملياً	
(111)	3.429	3.3939	3.3961	3.3945	3.3924	
(200)	2.969	2.9331	2.9505	2.9762	2.9466	
(220)	2.099	2.0786	2.0834	2.0924	2.0845	
(311)	1.790	1.7778	1.786	1.7875	1.786	
(222)	1.714	1.6993	1.7173	1.7084	1.7194	
(400)	1.484	1.4774	1.4784	1.4799	1.4638	
(331)	1.362	1.3608	1.3496	1.3578	1.3514	
(420)	1.327	1.3216	1.3216	1.3259	1.3264	
(422)	1.212	1.2008	1.2065	1.2076	1.2077	

الجدول (4-5)

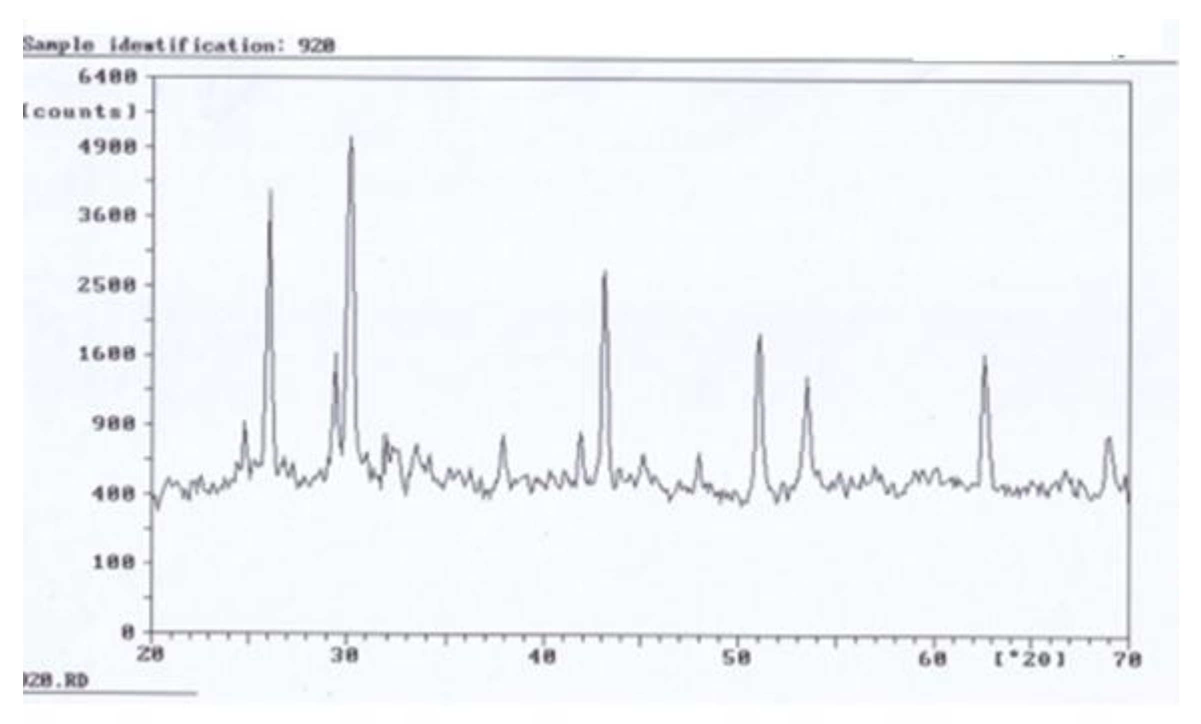
بمقارنة الأطياف الناتجة مع البطاقات المرجعية الخاصة ب PbS الواردة في بنك المعلومات CPDS نجد أن معظم القمم تتوافق مع المرجع مما يؤكد حصولنا على طبقات رقيقة من كبريتيد الرصاص (PbS).

ان دراسة الطيوف تشير الى أن الطبقات المترسبة لها بنية بلورية جيدة وأفضلها تلك التي رسبت خلال زمن الترسيب (40 min) وتتميز بأربع قمم رئيسية وفق المستويات (311),(220),(200),(111) عند الزوايا (26.24,30.45,43.5,51.35) على الترتيب وتمتلك إتجاهاً مفضلاً [200].

- <u>**المرحلة الثانية**</u> : قمنا في هذه المرحلة **بتثبيت PH المحلول وزمن الترسيب وغيرنا درجة حرارة التوضع** حيث تم ترسيب أفلام رقيقة من كبريتيد الرصاص على ركائز زجاجية بطريقة (C.S.D) عند درجات وفق القيم ($20,35,40\ ^oC$) بإستخدام المقادير العيارية السابقة الذكر وPH=9 ، وزمن ترسيب t=40 min.

توضح الأشكال التالية أطياف إنعراج الأشعة السينية (XRD) للأفلام المحضرة .

1- درجة الترسيب $20\ ^{o}C$:



الشكل (5) :انعراج الاشعة السينية من أجل PH= 9 ودرجة ترسيب T=20 °C وزمن ترسيب t=40 min

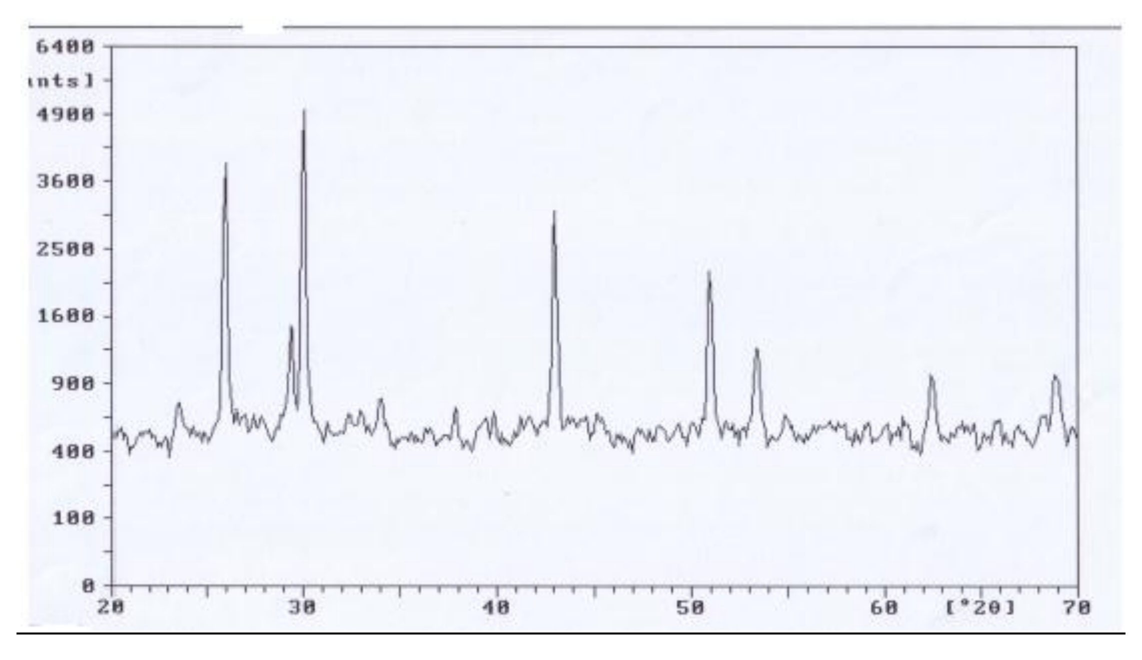
والجدول التالي يوضح قيم زوايا الانعراج وقيم d والشدة النسبية :

2Θ	Θ	d_{hkl} (A°) عملياً	d_{hkl} (A°) نظرياً	hklنظرياً	INT	
25.8	12.9	3.4501	3.429	(111)	85.91	**PbS**
30.25	15.125	2.9522	2.969	(200)	100	
43.07	21.535	2.0984	2.099	(220)	66.19	
50.9	25.45	1.7925	1.790	(311)	48.05	
53.13	26.565	1.7223	1.714	(222)	35.21	
62.75	31.375	1.4795	1.484	(400)	40.84	
69.05	34.525	1.359	1.362	(331)	18.30	

الجدول (4-6)

يدل الجدول السابق على أن الطبقة الناتجة وفق هذه الشروط هي كبريتيد الرصاص ذات تبلور جيد وهو ذو بنية مكعبة ومطابقة للقيم المرجعية مما يؤكد حصولنا على فيلم من كبريتيد الرصاص وله توجه بلوري مفضل(200) .

2- درجة الترسيب $30\ ^oC$:



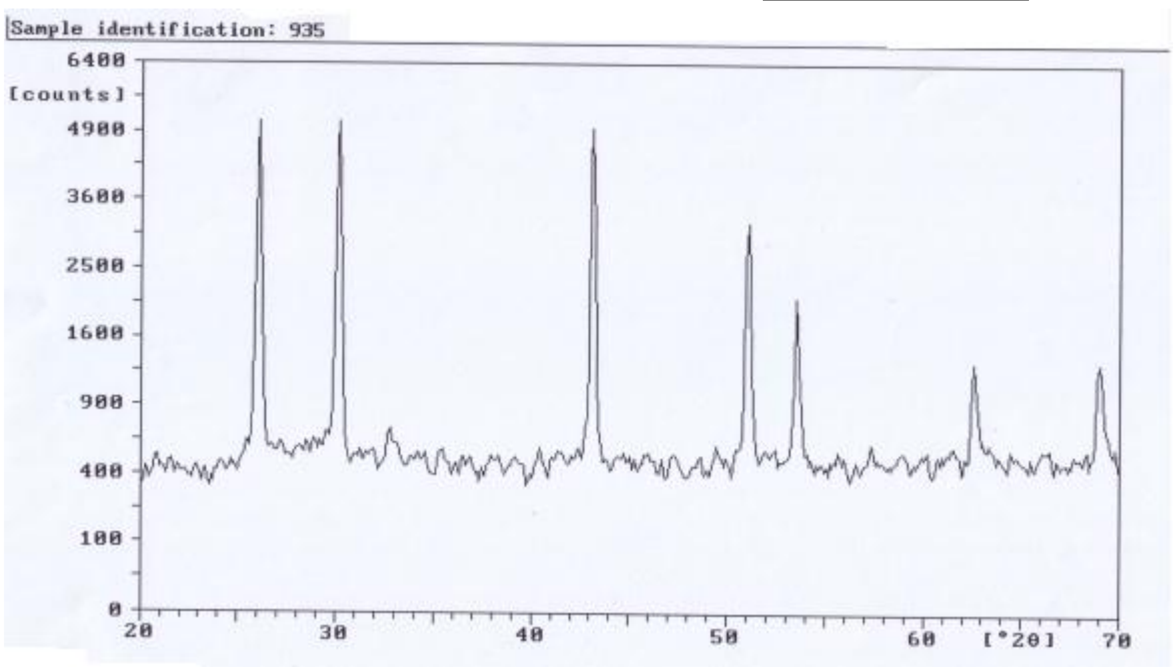
الشكل (6) انعراج الأشعة السينية من أجل PH=9 ، ودرجة ترسيب $30\ ^oC$ وزمن ترسيب t=40 min .

2Θ	Θ	d_{hkl} (A°) عملياً	d_{hkl} (A°) نظرياً	hklنظرياً	INT	
26.1	13.05	3.431	3.429	(111)	91.5	**PbS**
30.2	15.1	2.9653	2.969	(200)	100	
43.05	21.525	2.107	2.099	(220)	73.2	
50.65	25.375	1.792	1.790	(311)	52.6	
53.5	26.75	1.7125	1.714	(222)	3.005	
62.55	31.275	1.4825	1.484	(400)	16.89	
68.7	34.35	1.3655	1.362	(331)	16.1	

الجدول (7-4)

نلاحظ من الشكل السابق أن أفضل توجه بلوري للبلورات هي عند (200) من أجل درجة الترسيب $30\ ^oC$

3- درجة الترسيب 35 °C :



الشكل (7) :انعراج الاشعة السينية من أجل PH= 9 ودرجة ترسيب T=35 °C وزمن ترسيب t=40 min

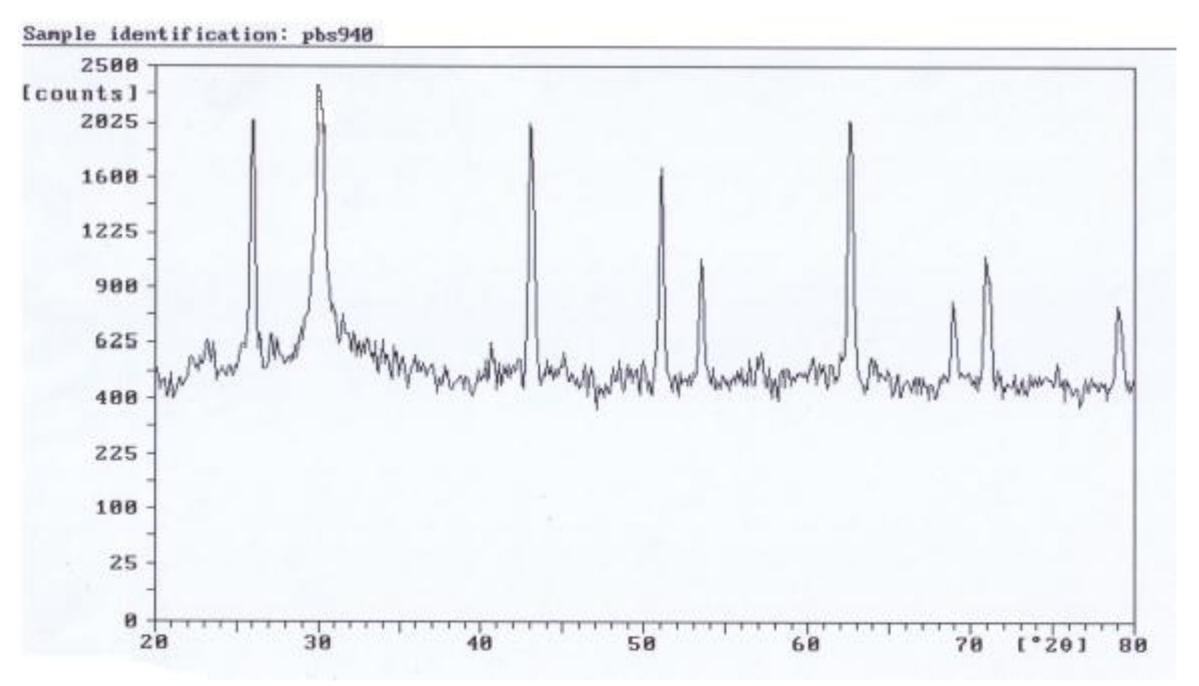
2Θ	Θ	d_{hkl} (A°) عملياً	d_{hkl} (A°) نظرياً	hkl نظرياً	INT	
26.05	13.025	3.418	3.429	(111)	97.33	**PbS**
30.125	15.0625	2.9642	2.969	(200)	94.66	
43.02	21.51	2.1007	2.099	(220)	100	
50.75	25.375	1.7975	1.790	(311)	68	
53.5	26.75	1.7114	1.714	(222)	48	
62.55	31.275	1.4838	1.484	(400)	29.33	
68.7	34.35	1.3652	1.362	(331)	29.33	

الجدول (4-8)

الجدول السابق مع الشكل السابق يظهر قمم لطيوف الإنعراج واضحة جداً وذلك عند درجة حرارة ترسيب 35 °C،

ونلاحظ أن التوجهات البلورية اصبحت متقاربة من أجل القمم الموافقة للتوجهات (111),(200),(220)

4- درجة الترسيب $40\ ^oC$:



الشكل (8) :انعراج الاشعة السينية من أجل PH= 9 ودرجة ترسيب T=40 °C و زمن ترسيب t=40 min

2Θ	Θ	d_{hkl} (A°) عملياً	d_{hkl} (A°) نظرياً	hklنظرياً	INT	
25.85	12.925	3.4439	3.429	(111)	83.60	**PbS**
29.95	14.975	2.9814	2.969	(200)	100	
43.15	21.575	2.0947	2.099	(220)	96.72	
50.98	25.49	1.7898	1.790	(311)	83.60	
53.05	26.525	1.7248	1.714	(222)	42.62	
62.5	31.25	1.4848	1.484	(400)	93.44	
69.05	34.525	1.359	1.362	(331)	29.50	
71.05	35.525	1.3256	1.327	(420)	49.18	
79.3	39.65	1.2071	1.212	(422)	31.14	

الجدول (4-9)

من أجل درجة ترسيب 40 °C أصبحت القمة (200) أعرض مقارنة بالعينات السابقة وظهرت قمة عند التوجه (400) بشدة كبيرة .

ونلخص قيم d للحالات السابقة بالجدول التالي:

	PH=9							
درجة الترسيب (^{o}c)	20		35		40			
	d_{hkl} (A^{o}) عملياً	INT	d_{hkl} (A^{o}) عملياً	INT	d_{hkl} (A^{o}) عملياً	INT	d_{hkl} (A^{o}) نظرياً	hkl نظرياً
	3.4501	85.91	3.418	97.33	3.4439	83.60	3.429	(111)
	2.9522	100	2.9642	94.66	2.9814	100	2.969	(200)
	2.0984	66.19	2.1007	100	2.0947	96.72	2.099	(220)
	1.7925	48.05	1.7975	68	1.7898	83.60	1.790	(311)
	1.7223	35.21	1.7114	48	1.7248	42.62	1.714	(222)
	1.4795	40.84	1.4838	29.33	1.4848	93.44	1.484	(400)
	1.359	18.30	1.3652	29.33	1.359	29.50	1.362	(331)
					1.3256	49.18	1.327	(420)
					1.2071	31.14	1.212	(422)

الجدول (4-10)

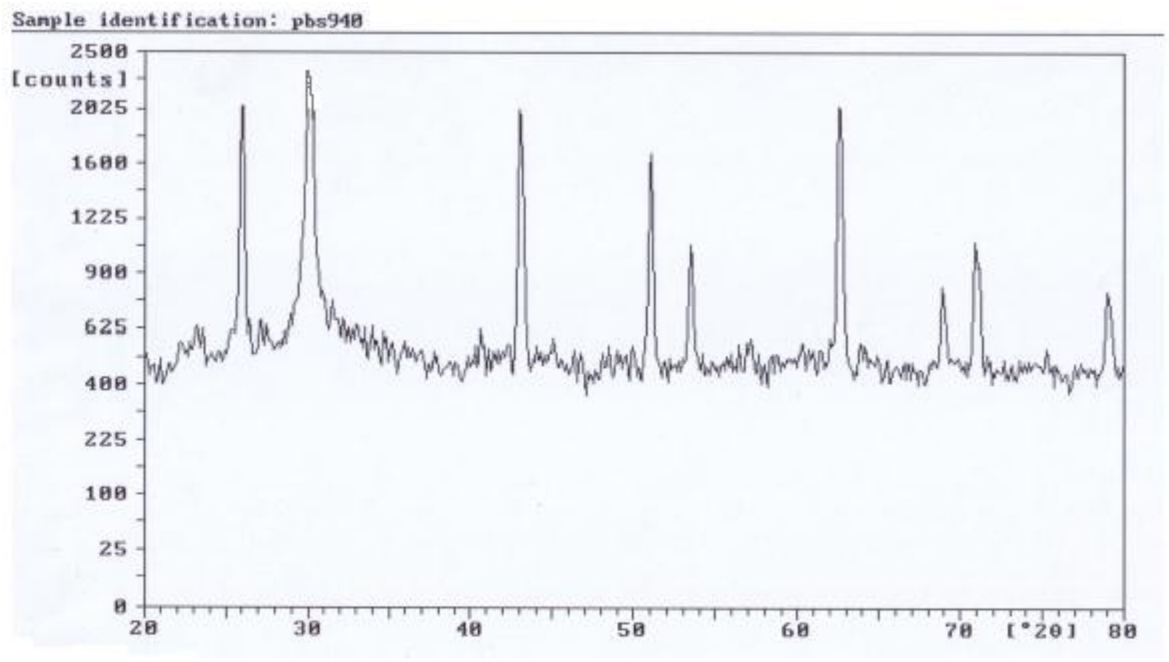
ولدى العودة إلى البطاقة المرجعية والمقارنة بالأطياف السابقة وحسب قيم (d) لكبريتيد الرصاص وجدنا أن جميع قمم الانعراج تدل على أن الطبقات المترسبة هي PbS. ومظهر هذه الخطوط تدل على أن جميعها ذات تبلور جيد

أما عند درجة الترسيب ($20^{o}c$، 30) ظهور قمتين صغيرتين بجانب القمتين الموافقتين لقرائن ملر (200),(111) ولدى الرجوع الى البطاقات المرجعية وجد أنها تعود لعنصر الكبريت المتبلور وفق البنية orthorhombic.

<u>**المرحلة الثالثة**</u>: قمنا **بتغيير PHالمحلول مع ثبات درجة حرارة وزمن الترسيب** وشروط الترسيب كانت

(T=40 ^{o}C, t= 40 min) مع PH وقد حصلنا على النتائج التالية :

1- PH =9 :

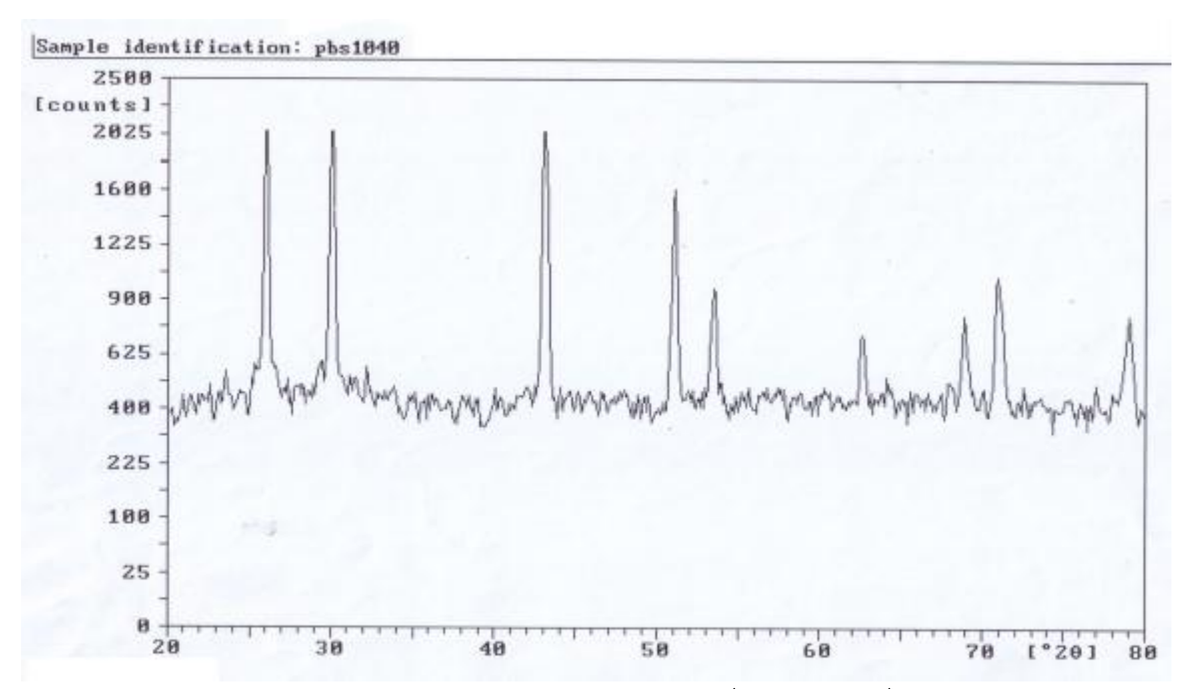


الشكل (9) انعراج الأشعة السينية من أجل درجة ترسيب 40 °C وزمن ترسيب 40 min و PH=9 .

2Θ	Θ	d_{hkl} (A°) عملياً	d_{hkl} (A°) نظرياً	hklنظرياً	INT	
25.85	12.925	3.4439	3.429	(111)	83.60	
29.95	14.975	2.9814	2.969	(200)	100	
43.15	21.575	2.0947	2.099	(220)	96.72	
50.98	25.49	1.7898	1.790	(311)	83.60	**PbS**
53.05	26.525	1.7248	1.714	(222)	42.62	
62.5	31.25	1.4848	1.484	(400)	93.44	
69.05	34.525	1.359	1.362	(331)	29.50	
71.05	35.525	1.3256	1.327	(420)	49.18	
79.3	39.65	1.2071	1.212	(422)	31.14	

الجدول (4-11)

:PH=10 -2

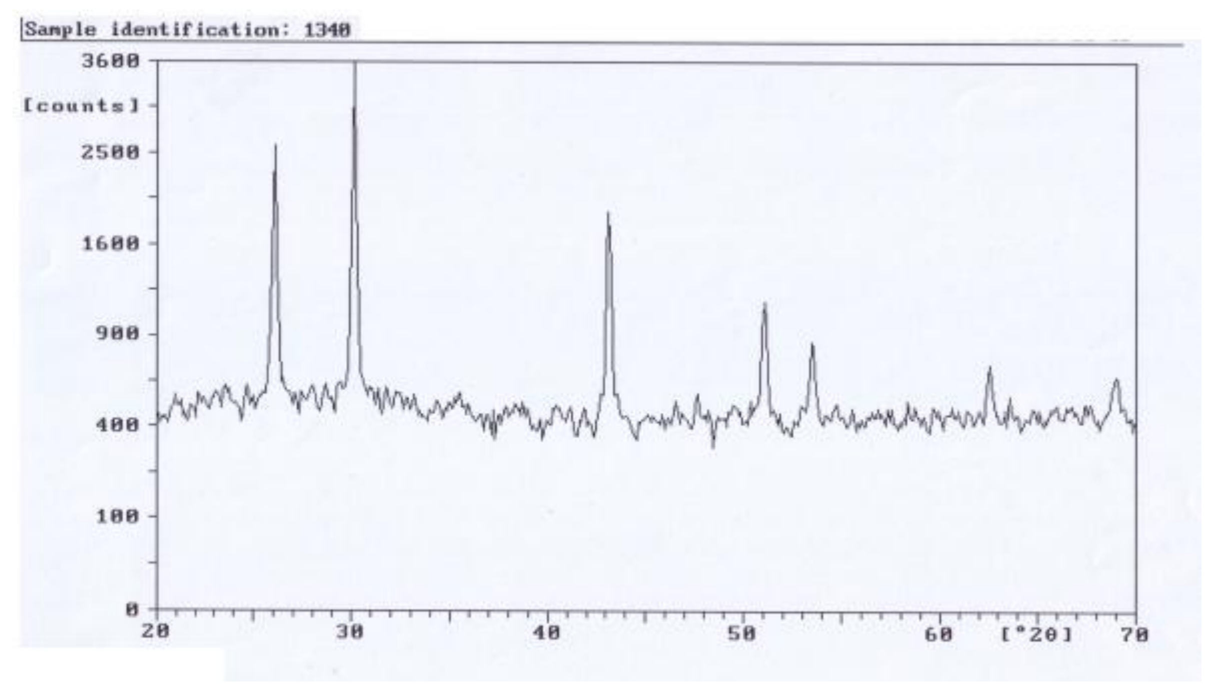


الشكل (10) انعراج الأشعة السينية من أجل درجة ترسيب 40 °C وزمن ترسيب 40min و PH=10 .

2Θ	Θ	d_{hkl} (A°) عملياً	d_{hkl} (A°) نظرياً	hklنظرياً	INT	
25.925	12.9625	3.434	3.429	(111)	88.33	PbS
30.31	15.155	2.9466	2.969	(200)	91.66	
43.25	21.625	2.0902	2.099	(220)	100	
51.35	25.675	1.7778	1.790	(311)	83.33	
53.45	26.725	1.7128	1.714	(222)	40	
62.79	31.395	1.4786	1.484	(400)	25	
69.125	34.5625	1.3577	1.362	(331)	35	
71.25	35.625	1.3224	1.327	(420)	51.66	
78.75	39.375	1.2142	1.212	(422)	33.33	

الجدول (4-12)

3- PH=13 :



الشكل (11) انعراج الأشعة السينية من أجل درجة ترسيب $40\ ^oC$ وزمن ترسيب 40min و PH=13

2Θ	Θ	d_{hkl} (A°) عملياً	d_{hkl} (A°) نظرياً	hklنظرياً	INT	
25.9	12.95	3.437	3.429	(111)	75.67	**PbS**
30.15	15.075	2.9619	2.969	(200)	100	
42.95	21.475	2.1042	2.099	(220)	67.56	
50.6	25.3	1.8023	1.790	(311)	32.43	
53.15	26.575	1.7218	1.714	(222)	20.27	
61.95	30.975	1.4966	1.484	(400)	17.56	
68.65	34.325	1.366	1.362	(331)	10.81	

الجدول (4-13)

من أجل اطياف إنعراج الأشعة السينية للعينات السابقة نجد بأن جميع الأشكال تدل على توضع PbS ، إلا أن طيف الانعراج الموافق لقيمة PH=9 بأن قمة التوجه المفضل تكون اعرض من القمم المقابلة الباقية وهذا يدل على أن الحبيبات تكون أصغر في هذه العينة مقارنة بالعينات الباقية .

والجدول التالي يوضح مقارنة ل d و ذلك بالنسبة لقيم مختلفة ل PH المحلول :

	T=40 °C, t=40min							
PH	9		10		13			
	d_{hkl} (A°) عملياً	INT	d_{hkl} (A°) عملياً	INT	d_{hkl} (A°) عملياً	INT	d_{hkl} (A°) نظرياً	hkl نظرياً
	3.4439	83.60	3.434	88.33	3.437	75.67	3.429	(111)
	2.9814	100	2.9466	91.66	2.9619	100	2.969	(200)
	2.0947	96.72	2.0902	100	2.1042	67.56	2.099	(220)
	1.7898	83.60	1.7778	83.33	1.8023	32.43	1.790	(311)
	1.7248	42.62	1.7128	40	1.7218	20.27	1.714	(222)
	1.4848	93.44	1.4786	25	1.4966	17.56	1.484	(400)
	1.359	29.50	1.3577	35	1.366	10.81	1.362	(331)

الجدول (4-14)

<u>ثانياً: الدراسة المجهرية (AFM):</u>

كما قمنا بدراسة مجهرية لسطح العينات وذلك بوساطة مجهر القوة الذرية atomic force microscopic (AFM) في كلية العلوم بجامعة دمشق .

قمنا بدراسة مجموعتين من العينات ، في كلا المجموعتين غيرنا أزمنة الترسيب ولكن كل مجموعة كان لها PH مختلف

المجموعة الأولى : كانت أفلام ذات أزمنة توضع مختلفة مع PH=9

المجموعة الثانية : كانت أفلام ذات ازمنة توضع مختلفة لكن مع PH =13 .

العينات في المجموعة الأولى تطابق ما يلي :

S_1 (t=10min),S_2 (t=20min), S_4 (t=40min) ودرجة حرارة الترسيب T=25 °C و PH=9 .

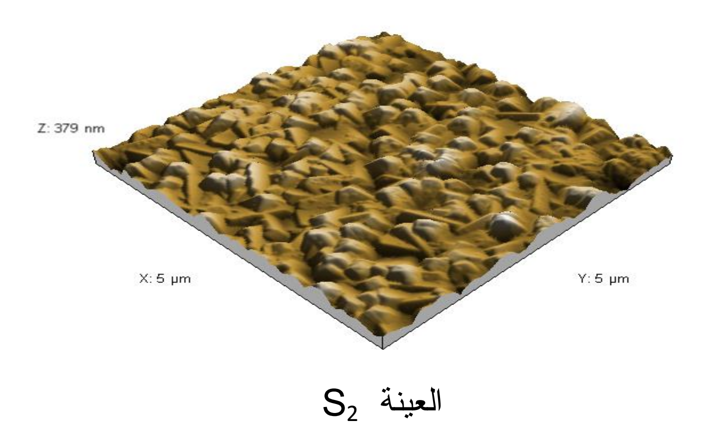
في المجموعة الأولى من الأفلام حصلنا على الصور التالية :

S_1 S_2 S_4

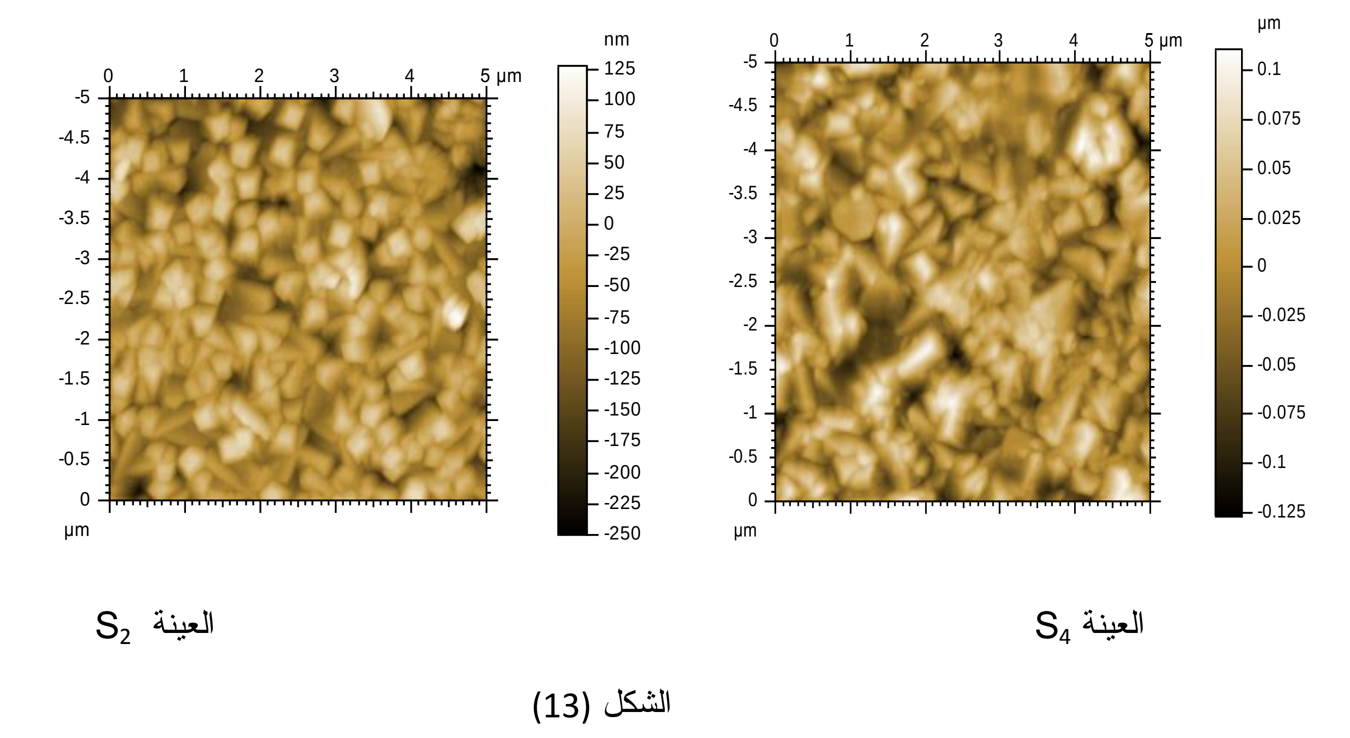
الشكل (12) صور مجهر القوة الذرية للعينات الثلاثة .

يوضح الشكل السابق صور مجهرية للعينات المدروسة

الشكل التالي يوضح صورة ثلاثية الأبعاد للعينة S_2 :



العينة S_2



العينة S_2 العينة S_4

الشكل (13)

وبحساب وسطي الأبعاد الشاقولية والأفقية للحبيبات الناتجة للعينات المدروسة وجدنا القيم التالية :

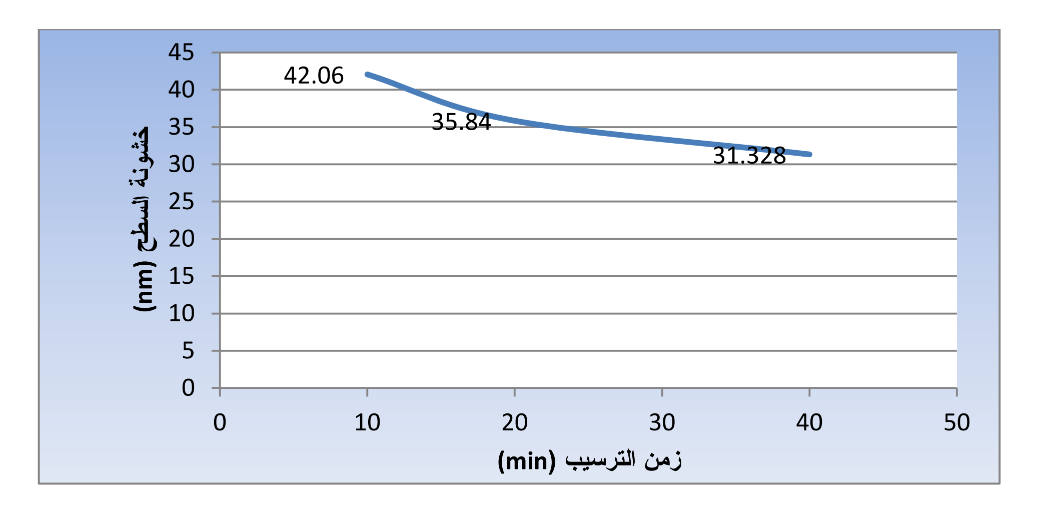
العينة	ابعاد افقية (نانومتر)	ابعاد شاقولية (نانومتر)	خشونة السطح (نانو متر)
S_1	168.26	124.72	42.06
S_2	439.5	144.65	35.84
S_4	407.2	70.18	31.328

الجدول (4-15)

نلاحظ بأنه عند زمن التوضع 10 دقائق يكون بداية التوضع وتكون البلورات غير واضحة وغير متبلورة بشكل جيد. عند زمن التوضع 20 دقيقة نلاحظ ازدياد حجم الحبيبات بشكل واضح وازدياد الأبعاد بين هذه الحبيبات أما بالنسبة لزمن التوضع 40 دقيقة فنلاحظ إن البلورات أخذت الشكل النهائي لها فنلاحظ من جميع الأشكال انه لدينا بلورات مثلثة ومربعة وعلى شكل قضبان (rod).

- **تغير خشونة السطح مع زمن الترسيب :**

ومن خلال تغيير أزمنة الترسيب نلاحظ بأن خشونة السطح تتناقص كما يوضح الشكل التالي :

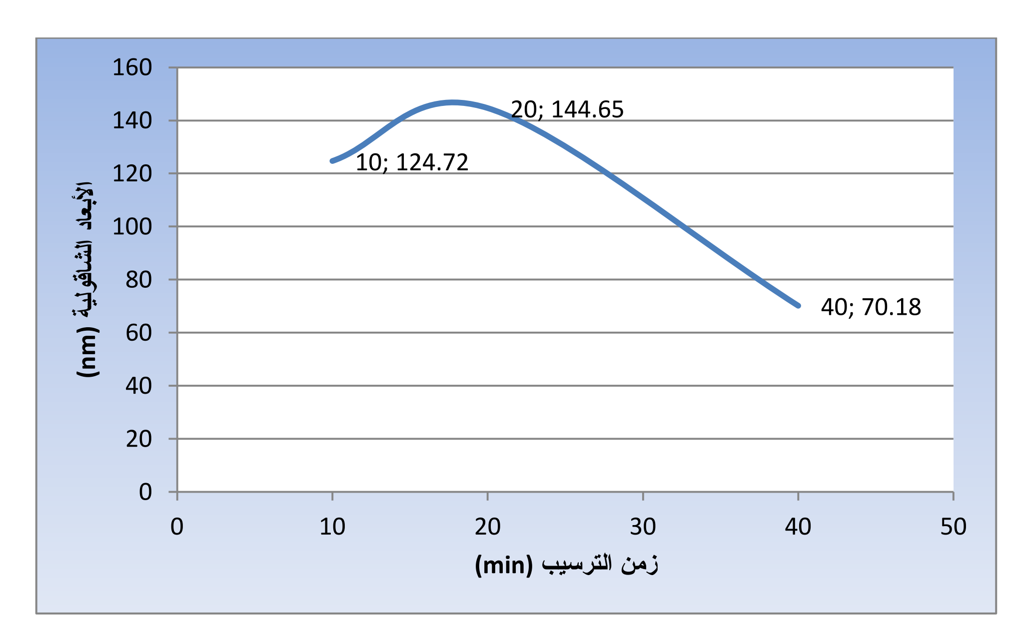


الشكل (14) تغير الخشونة بدلالة زمن الترسيب.

من الشكل (14) نلاحظ أنه خلال تغيير أزمنة الترسيب تتناقص خشونة السطح من (42.06nm) إلى (31.328nm) عند زمن الترسيب (40 min) .

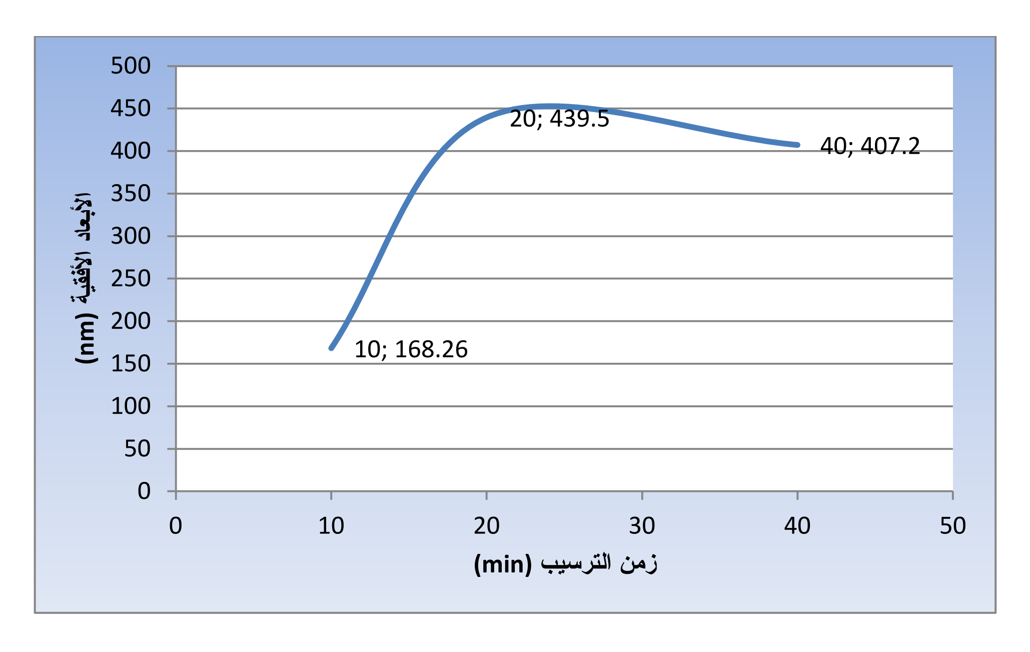
تغير الأبعاد الشاقولية والأفقية مع زمن الترسيب :

يعطي مجهر القوة الذرية معلومات عن حجم الحبيبات الأفقية والشاقولية للعينات المحضرة ولدى رسم المخططات البيانية التي توضح تغير الأبعاد الشاقولية والأفقية مع زمن الترسيب وجدنا مايلي :



الشكل (15) تغير حجم الحبيبات مع أزمنة الترسيب

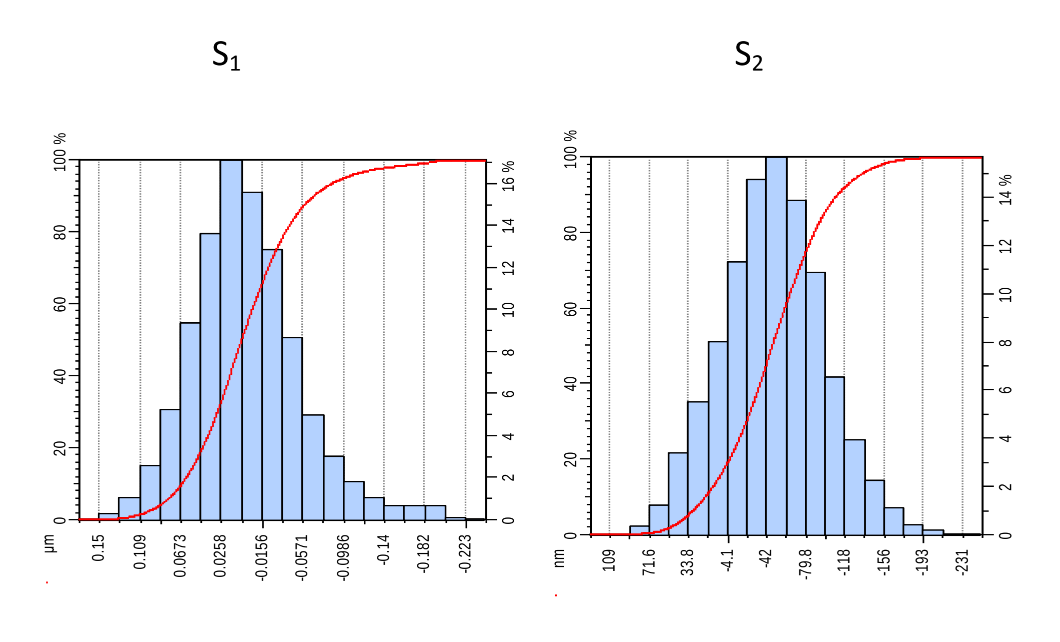
والمخطط التالي يوضح تغير ابعاد الحبيبات الافقية مع زمن الترسيب :



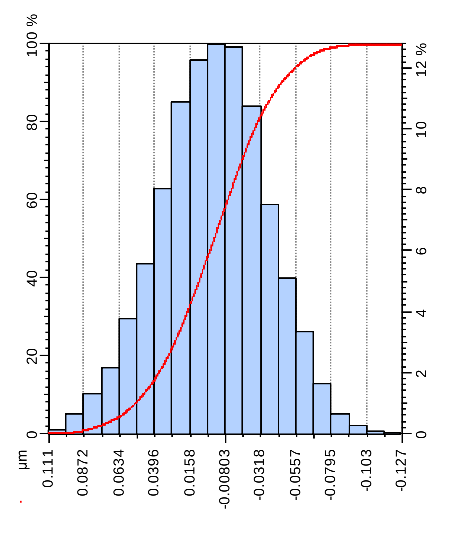
الشكل (16)تغير الابعاد الأفقية مع أزمنة الترسيب

نلاحظ من الأشكال السابقة بأن الأبعاد الشاقولية للحبيبات المترسبة على الركائز الزجاجية تتناقص مع ازدياد أزمنة الترسيب أما بالنسبة للأبعاد الأفقية فهي تتزايد حتى الوصول إلى الزمن (20min) ثم تصل إلى قيمة تساوي (407.2) عند زمن ترسيب (40min).

وفي دراسة لانتظام توزع الحبيبات على سطح الركائز بالنسبة للعينات المدروسة :



S_4



الشكل (17)توزع حجم الحبيبات للعينات الثلاثة

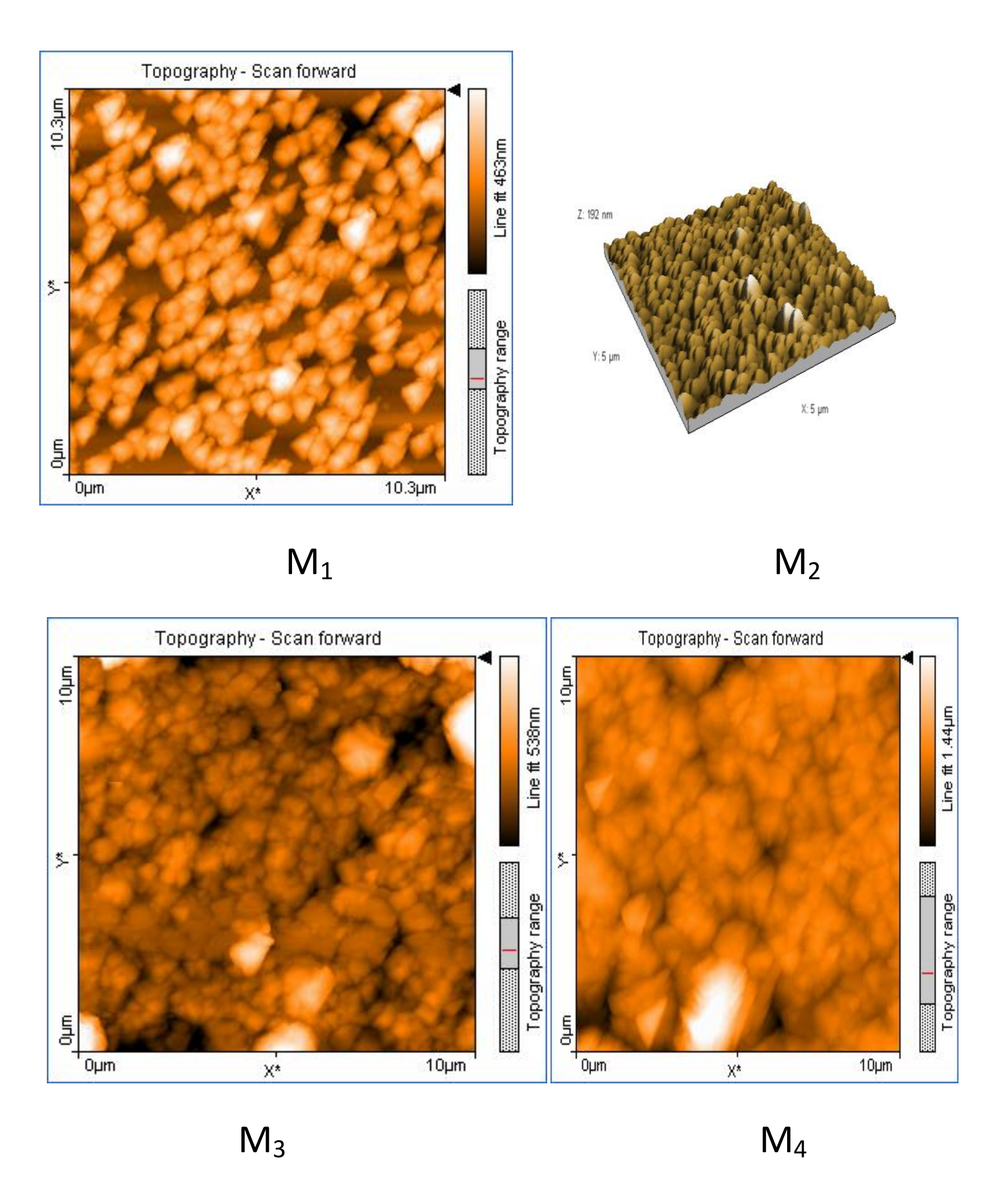
تعبر هذه الأشكال عن انتظام الحبيبات على سطح الركيزة و كلما كان عرض هذا الخط البياني اقل اتساعا كان الفيلم الناتج أكثر انتظاماً. من الأشكال السابقة نلاحظ بأن جميع الأفلام الناتجة تتميز بانتظام توزع الحبيبات على سطح الركيزة .

أما بالنسبة للدراسة التي تمت على المجموعة الثانية من الأفلام لكن مع PH مختلف عن المجموعة السابقة :

في هذه المجموعة كانت أزمنة الترسيب (10,15,30,40) و PH=13.

العينة	الأبعاد الأفقية (mn)	الأبعاد الشاقولية(nm)
M_1(t=10 min)	621.2	76.94
M_2(t=15min)	313.3	44.85
M_3(t=30min)	766	82.56
M_4(t=40min)	865	166.34

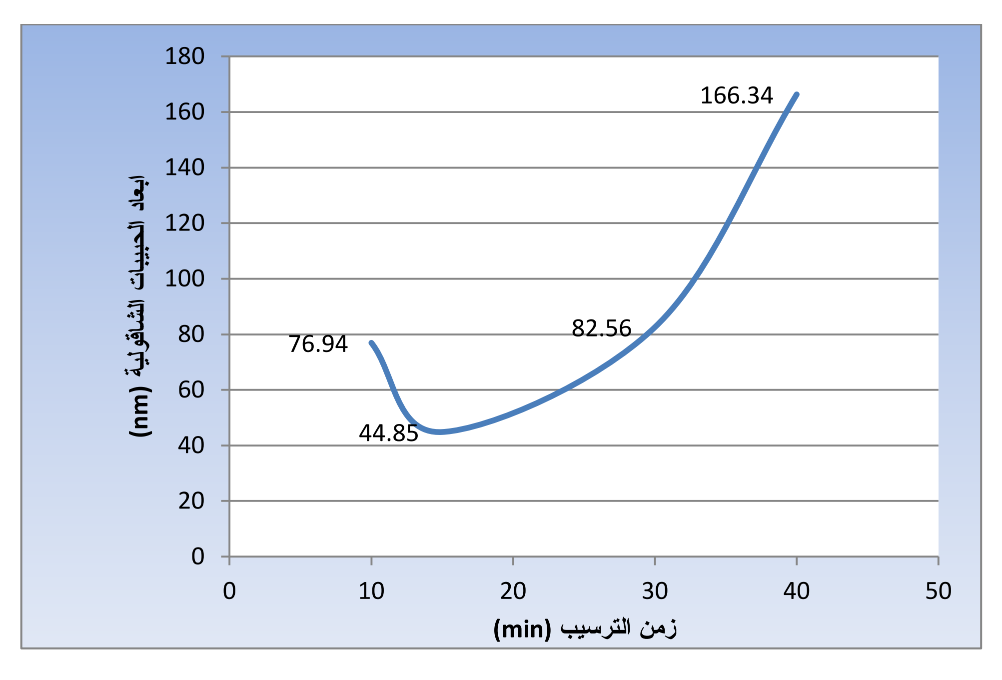
الجدول (4-16)



الشكل (18) صور (AFM) للعينات الأربعة السابقة

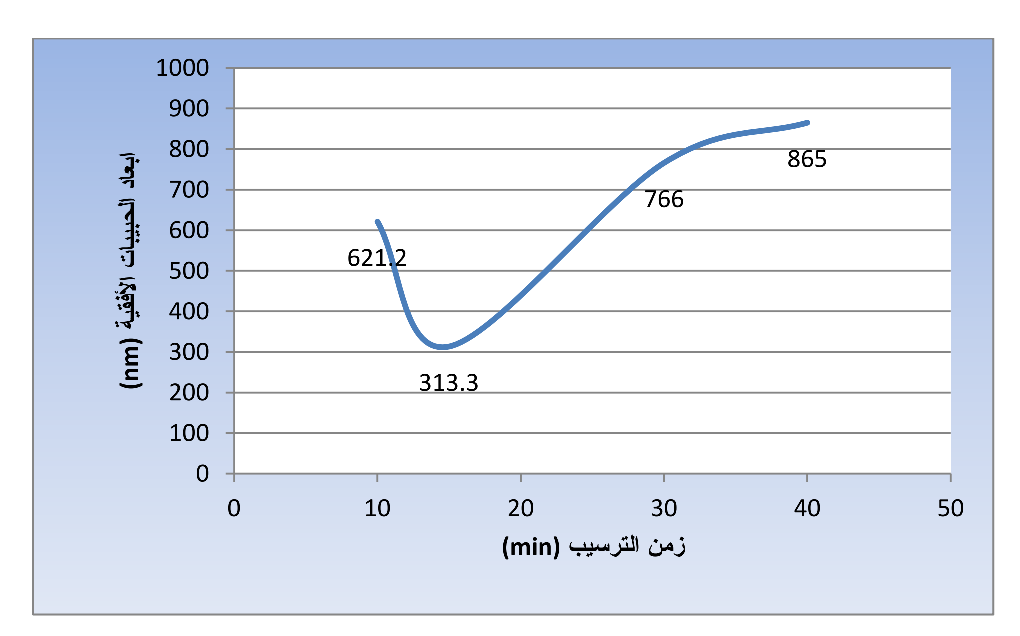
يوضح الشكل السابق صورة مجهرية للعينات المدروسة عند PH=13 نلاحظ أن الصورة العائدة للعينة M_1 ذات انتظام جيد ويحدث التحام للجزيئات الصغيرة أما في العينات الباقية فيزداد حجم الإلتحامات بشكل أكبر وذلك بسبب زيادة زمن الترسيب أما عند PH= 9 فلا نلاحظ تحقق هذه الآلية بالنسبة للعينات المدروسة .


والشكل التالي يوضح تغيرات حجوم الحبيبات الشاقولية مع زمن الترسيب :



الشكل (19) تغيرات الإبعاد الشاقولية مع تغير زمن الترسيب

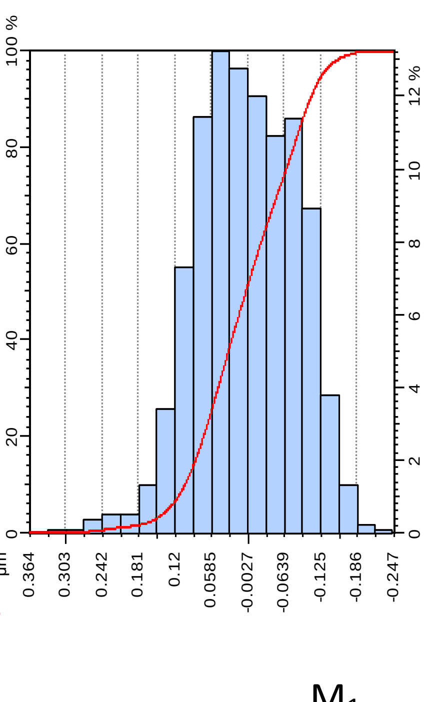
من الشكل السابق نلاحظ بأن ازدياد زمن الترسيب يؤدي الى زيادة إبعاد الحبيبات الشاقولية وبالتالي عن أصغر حجم شاقولي للحبيبات هو عند زمن ترسيب (15min)ويساوي (44.85) تقريباً.



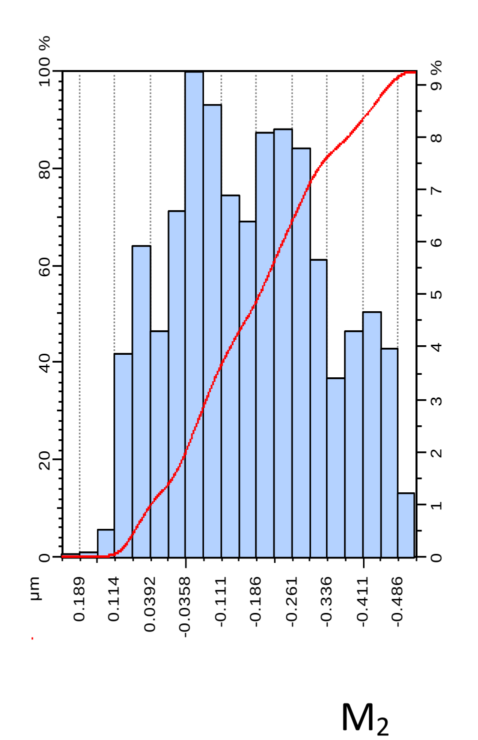
الشكل (20) تغيرات ابعاد الحبيبات الأفقية مع تغير زمن الترسيب

من الشكل (20) نلاحظ بأن الأبعاد الأفقية للحبيبات تتناقص الى أن تصل إلى (313.3nm) عند زمن الترسيب (15min) ثم تتزايد هذه الأبعاد مع زيادة زمن الترسيب.

وفي دراسة لانتظام حجم الحبيبات اللاتي ترسبت على سطح الفيلم وجدنا الأشكال التالية:

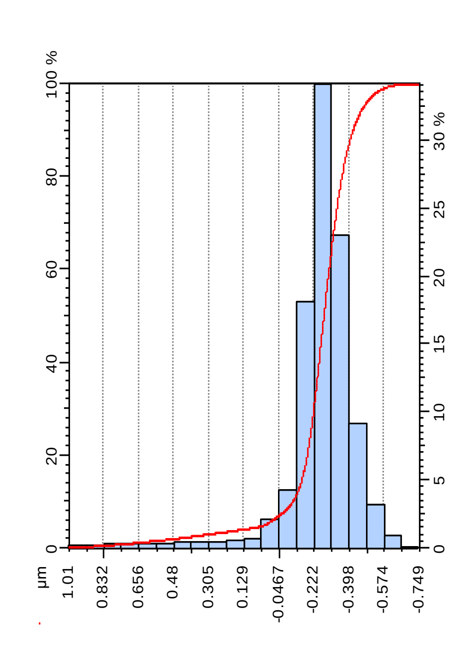


M_1



M_2

M_3



M_4

من الأشكال السابقة نلاحظ بأن للعينتين (M_3,M_4) لهما توزع منتظم للحبيبات بحوم تتراوح بين –66)

(19.7nm للعينة (M_3) و (222, 398 nm) للعينة (M_4) و بالتالي إن العينات السابقة لها توزع

منتظم و متجانس على سطح الركيزة.

الاستنتاجات والتوصيات

1- إن طريقة المحلول الكيميائي (C.S.D) طريقة جيدة ولاتحتاج إلى أدوات معقدة وأعطت نتائج جيدة يمكن مقارنتها بنتائج طرائق الترسيب المتطورة.

2- دلت دراسة الخصائص الضوئية بأن الفيلم ذي زمن الترسيب (40min) حيث يمكن استخدامها كطبقة مانعة للانعكاس.

3- دلت دراسة الخصائص البنيوية أن أفضل زمن ترسيب هو (40min) لما يعطيه من قمة كبيرة مقارنة مع أزمنة الترسيب الأخرى .

4- أثناء تغيير درجة حرارة الترسيب وجدنا بأنه للحصول على توجه مفضل وحيد و بقمة كبيرة يجب استخدام درجة ترسيب تتراوح بين ($20\text{-}30\ ^{o}C$) أما عند استخدام أزمنة ترسيب تزيد عن ذلك فسنحصل على عدة توجهات بلورية بنفس الشدة وبالتالي عدة توجهات مفضلة.

5- أظهرت صور مجهر القوة الذرية بأن الطبقات الناتجة ذات حبيبات مثلثة ومربع وشكل قضبان (rod) .

6- دلت دراسة الخصائص البنيوية (AFM) للعينات المدروسة بأن زيادة زمن الترسيب يؤدي لزيادة حجوم الحبيبات وتناقص خشونة سطح الفيلم .

7- أظهرت صور مجهر القوة الذرية أثناء تغيير PH محلول التوضع بين القيمتين (9-13) بأن القيمة PH= 9 تعطي أفلاماً ذات تبلور أفضل من الأفلام الناتجة عند PH =13.

8- نوصي بمتابعة البحث نظراً لتطبيقاته الواسعة في علم الأفلام الرقيقة ولأنه يفتح المجال واسعاً أمام دراسات مستقبلية متعددة و مفيدة في هذا المجال .

المراجع:

أولاً-المراجع الأجنبية :

1. GP Kothiyal, B Ghosh and RY Deshpande Effect of morphological structure on photosensitivity of chemically deposited PbS thin films (1980).

2. E. Pentiaa '' Bi influence on growth and physical properties of chemical deposited PbS films''(2003).

3. S. Viswanathan, Y. AA, and G. Maruthamuthu (Multimedia University) "Dual Sensing Behavior of PbS Thin Film by Chemical Bath Deposition"(2004).

4. S. Seghaier''a Structural and optical properties of PbS thin films deposited by chemical bath deposition'(2005).

5. M. Sasani Ghamsari "The influence of hydrazine hydrate on the photoconductivity of PbS thin film (2006).

6. A. Osherov1, M. Shandalov1, V. Ezersky, Y. Golan_"'EPITAXY and orientation control in chemical solution deposited PbS and PbSemonocrystalline films"(2006).
7. Natalia S. Kozhevnikova a, Andrey A. Rempel a, Frank Hergert b, Andreas Magerl b "Structural study of the initial growth of nanocrystalline CdS thin films in a chemical bath"(2007)
8. V. STANCU, E. PENTIA, A. GOLDENBLUM, M. BUDA, G. IORDACHE, T. BOTILAA Comparative Study of Microcrystalline and Nanocrystalline Lead Sul¯de" Based PbS/SiO_2/Si Heterostructures"(2007).

9. Yu Jun Yang, Shengshui Hu ''The deposition of highly uniform and adhesive nanocrystalline PbS film from solution''(2007).
10. Chemical bath deposition of PbS nanocrystals: Effect of substrate''"Alex

15.N Choudhury et al ''strrutural characteriziation of nanocrstalline PbS thin films synthesized by CBD method''(2007).

11. N CHOUDHURY* and B K SARMA Department of Physics, Gauhati University, Guwahati 781 014, India "Structural characterization of lead sulfide thin films by means of X-ray line profile analysis"(2008).
12. S. Jana '' Optical and dielectric properties of PVA capped nanocrystalline
PbS thin films synthesized by chemical bath deposition''(2008)
13. .Diwaker Kumara et.al ''Characterization of PbS nanoparticles synthesized by chemical bath deposition''(2008).
14. S. Seghaier''a Structural and optical properties of PbS thin films deposited
by chemical bath deposition''(2009).
15. . V. POPESCUa*, N. JUMATEb, G. L. POPESCUa, M. MOLDOVANc, C. PREJMEREANc "STUDIES OF SOME ELECTRICAL AND PHOTOELECTRICAL PROPERTIES FOR PBS FILM OBTAINED BY SONOCHEMICAL METHODS".
16. Y.N.AL-jammal,"Soild State Physics",(published by Al-MousulUniversity,Arabic Version),(1990)
17. N.F.Mott and E.A.Davis."Electronic processes in Non-Crystalline Materials", (Clarendon press, oxford, (1971).
18. . R.A.Smith,"Semiconductors", (Cambrideg press, 2nd Ed), (1987)
19. M.AIHamedphDthesis "Utilization des conductors transparent SnO_2 et In_2O_3 dopeSndansIa conversion de I energiesolaire"Academie de Montpellier-France-1987"
20. G.Gasparro, j.pu-tz, D.Ganz, M.A.Aegerter"parameters affecting the electrical conductivity of Sno2: Sb sol-gel coatings" Solar Energy Materials and Solar Cells 54(1998)287-296, Germany
21. .jaswinderKauer ET at "Highly sensitive SnO2 thin film No2 gas sensor operating at low temperature" Sensors and Actuator B 123(2007).
22. william R.BRICH"Coating: An introduction to the cleaning procedures" the sol gel gate way website June 2000.France.
23. B.ABBAS,ph. Thesis "Linear and Nonlinear Optical hrnomena in Thin Sol Gel Organice –Inorganic Films ".The University Of Reading -1999United Kingdo

24. M Cocivera, A Darkowski, B Love. J. Electrochem. Soc. 131:2514, 1984.
25. E Jensen. Tidsskr. Kjemi. Bergvesen 19:57, 1939.
26. RA Boudreau, RD Rauh. J. Electrochem. Soc. 130:513, 1983.
27. G Hodes. Isr. J. Chem. 33:95, 1993.
28. P Nemec, D Mikes, J Rohovec, E Uhlirova, F Trojanek, P Maly. Mater. Sci. Eng. B69:500, 2000.
29. XC Ai, R Jin, CB Ge, JJ Wang, YH Zou, XW Zhou, XR Xiao. J. Chem. Phys.
106:3387, 1997.

30. .H Meherzi-Maghraoui, M Dachraoui, S Belgacem, KD Buhre, R Kunst, P Cowache,DLincot. Thin Solid Films 288:217, 1996.
31. SS Dhumure, CD Lokhande. Thin Solid Films 240:1, 1994.
32. AA Velykanov, EK Ostrovskaya, NP Garina, VA Turacova, AA Tchurkan. Ukr.Chim. Zh. 49:764, 1983.
33. B Pejova, M Najdoski, I Grozdanov, SK Dey. Mater. Lett. 43:269, 2000.
34. AJ Varkey, AF Fort. Sol. Energy Mater. Sol. Cell 29:253, 1993.
35. .T Kocareva, I Grozdanov, B Pejova. Mater. Lett. 47:319, 2001.
36. .CD Lokhande. Mater. Chem. Phys. 28:145, 1991.
37. JD Desai, CD Lokhande. Thin Solid Films 249:135, 1994.
38. S Biswas, A Mondal, D Mukherjee, P Pramanik. J. Electrochem. Soc. 133:48, 1986.
39. CD Lokhande, AU Ubale, PS Patil. Thin Solid Films 302:1, 1997.
40. P Pramanik, RN Bhattacharya, A Mondal. J. Electrochem. Soc. 127:1857, 1980.

ثانياً-المراجع العربية :

41. د.درغام زيدان "الفيزياء الحديثة" منشورات أكادمية الأسد للهندسة العسكرية(1997).

42. د.عمر البزري "مقدمة في البلورات" منشورات المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا(2000).

43.د.جهاد عطية، د.سليمان سليمان "مدخل الى فيزياء الجسم الصلب"منشورات جامعة البعث، كلية العلوم(2006–2007)

44.د.حيدر هواري"فيزياء الجسم الصلب/2/ القسم النظري"منشورات جامعة البعث ،كلية العلوم (2005–2006).

45.د.منى الشهابي "فيزياء الجسم الصلب"منشورات جامعة حلب،كلية العلوم(2003).

46.عبد الله محمد محمد فارع "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لاغشية أوكسيد الزنك المشوب بمجموعة من الهالوجينات والمحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري "أطروحة ماجستير، الجامعة المستنصرية، العراق(2002).

47.د.فخري كتوت، د.بسام معصراني "كتاب الجسم الصلب" منشورات جامعة دمشق، كلية العلوم (1982)

48.فريال كاظم داود "دراسة الصفات الضوئية والكهربائية بطريقتي التبخير والترسيب الحراري لأغشية SnO_2 الرقيقة "أطروحة ماجستير، الجامعة المستنصرية، العراق(2000).

49.وائل عبدالله "دراسة نفوذية أغشية رقيقة محضرة بترسيب طبقتين مانعتين للانعكاس"

أطروحة ماجستير ، جامعة حلب، كلية العلوم (2000).

50.مجلة جامعة البعث العلوم الأساسية المجلد الثلاثون العدد الثاني عشر2008 م.

51.وائل العبدالله "دراسة الخصائص الكهربائية والضوئية لأفلام رقيقة موضعة بطريقتي ال -SOL GEL" أطروحة دكتوراه ، جامعة حلب، كلية العلوم (2006).

52.عبد العاطي الشافعي محمد "الخواص الضوئية والكهربية لأغشية رقيقة من كبريتيد الرصاص بطريقة الرش " جامعة المنوفية (2005) .

53– فطمة سلموني ، "دراسة طبقات رقيقة من كبريتيدات المعادن المستخدمة في بعض التطبيقات الكهروضوئية والكهروحرارية " أطروحة ماجستير جامعة البعث ، كلية العلوم (2009) .

SYRIAN ARAB REBUPLIC

ALEPPO UNIVERSITY

FACULTY OF SCIENCES

PHYSICS DEPARTMENT



" Deposition of Thin Films of Lead Compounds by Chemical Solution Method &Study of their Characteristics "

THESIS PREPARED TO GET M.Sc IN PHYSICS OF SOLIDE STATE

Submitted by

Z. A. ALMAHMOOD

Under supervision of

Prof .TAREK ZAROURI DR . M. RABEE HAMZA

ALEPPO 2011

" Deposition of Thin Films of Lead Compounds by Chemical Solution Method &Study of their Characteristics "

TarekZarouri, Mohamed RabieHamzh, Zulfikar Mahmoud *

Dept. of Physics, Faculty of Science, University of Aleppo

***Postgraduate Student (MSc)**

Abstract

The deposition technology of chemical solution method (CSD). Somewhat outdated but it gives good specifications thin films without the need of complicated equipment or the initial high purity chemical materials as is the case of organic or physical evaporation.

Various studies show that we can control the structure of thin films, According to the terms of interaction of temperature, pH of solution, and the time of deposition. In this research, we will try to get the best time to be in terms of optical properties (permeability and absorbency).

We will show in this article how to obtain Semiconductor Thin Films, for different time of deposition, and a description of this method, and the effect of this parameter on the optical properties of these films.